Untersuchungen über den 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

KARL-HEINZ WICHMANN

aus Kassel

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Untersuchungen über den 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

KARL-HEINZ WICHMANN

aus Kassel

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am:	12.01.78
Tag der mündlichen Prüfung am:	08.02.78
Berichterstatter:	Prof. Dr. Karl Dimroth
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Chr. Reichardt

Obwohl Liebe und Wissen notwendig sind,
ist die Liebe in gewissem Sinne wesentlicher,
da sie intelligente Menschen veranlassen wird,
nach Wissen zu suchen, um zu erfahren,
wie sie denen nutzen können, die sie lieben.

Bertrand Russell

(aus "Woran ich glaube", 1925)

Viel fuhr ich, viel erforschte ich,
viel befragt' ich Erfahrene:
wer lebt von den Menschen, wenn der mächtige Winter
auf Erden enden wird?

(Odin im "Wafthrudnirlied" der Edda)

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung 1o

1.1 Geschichtliches 1o

1.2 Bindungsverhältnisse und Ladungsverteilung 11

1.3 Problemstellung 12

2. Physikalisch-chemische Eigenschaften 13

2.1 Gehinderte Rotation 13

2.2 Photoelektronenspektrum und Ionisationspotential 15

2.3 Dipolmoment 16

2.4 Korrelationsanalysen zur Ermittlung der HAMMETT-σ_p- und BROWN-σ_p^+-Konstanten 16

3. Versuche zur Darstellung anderer Phosphorin-aldehyde 21

3.1 2,6-Di-tert.butyl-phosphorine 21

3.2 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-heterocyclen 21

3.2.1 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyryliumsalz und Derivate 21

3.2.2 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-phosphorine 24

3.3 1,1-Bis-(4-fluor/methyl-phenoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorine 25

4. Reduktion und Oxidation 26

4.1 Reduktion des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyds 26

4.2 Oxidation des 1,1-Dimethoxy- und 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyds 27

4.3 Eigenschaften der Oxidationsprodukte 32

5. Reaktionen mit Nucleophilen 34

5.1 Grignard-Reaktionen 34

5.2 Reaktion mit Bromid 35

5.3 Reaktionen mit primären Aminen 38

5.4 WITTIG-Reaktionen 42

5.4.1 Darstellung und Eigenschaften des (1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-methylen-)-triphenyl-phosphans 44

5.4.2 Reaktion von 32 mit Alkylenphosphanen 47

5.4.3 Darstellung und Eigenschaften des 1,2-Bis-(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-ethens 47

6. Reaktionen mit Elektrophilen 49
6.1 Protonierung 49
6.2 Diazotierung 53
6.3 Nitrierung 54
6.4 Tricarbonylchrom-Komplex 56
7. Zusammenfassung 57

EXPERIMENTELLER TEIL

8. Vorbemerkungen 6o
9. Pyryliumsalze und Alkyl-Phosphorine 62
9.1 2,6-Di-tert.butyl-4-n-propyl-pyrylium-tetrafluoroborat 1 62
9.2 2-Alkyl-4,6-diphenyl-pyryliumsalze und Derivate 62
9.2.1 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyrylium-perchlorat 3a 62
9.2.2 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyrylium-tetrafluoroborat 3b 63
9.2.3 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyrylium-tetrachloroferrat 3c 63
9.2.4 4,6-Diphenyl-2-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat 4 63
9.2.5 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyridin 6 und -pyridinium-pikrat 6a 64
9.3 2,6-Di-tert.butyl-phosphorine 7 und 1o 65
9.4 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-phosphorine 66
9.4.1 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-λ^3-phosphorin 9 66
9.4.2 1,1-Dimethoxy-4,6-diphenyl-2-n-propyl-λ^5-phosphorin 12 66
9.4.3 Weitere Umsetzung des λ^5-Phosphorins 12 66
9.5 1,1-Diphenoxy-λ^5-phosphorine 67
9.5.1 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 14 67
9.5.2 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-ethyl-carbenium-tetrafluoroborat 2o 68
9.5.3 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-4-propenyl-λ^5-phosphorin 25 68
9.5.4 1,1-Bis-(4-fluor-phenoxy-)-2,6-diphenyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 15 69
9.5.5 1,1-Bis-(4-methyl-phenoxy-)-2,6-diphenyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 16 69
9.5.6 1,1-Bis-(4-methyl-phenoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-ethyl-carbenium-tetrafluoroborat 22 7o
9.5.7 1,1-Bis-(4-methyl-phenoxy-)-2,6-diphenyl-4-propenyl-λ^5-phosphorin 26 7o
9.6 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-λ^5-phosphorine 71
9.6.1 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 11a 71

9.6.2 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-ethyl-carbenium-tetrafluoroborat 17a 71

9.6.3 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-4-propenyl-λ^5-phosphorin 23a 71

10. λ^5-Phosphorin-4-carbaldehyde und -carbonsäuren 72

10.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 72

10.2 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 32 72

10.3 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 32a 73

10.4 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure 35 73

10.5 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 34 73

10.6 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure 36 74

11. Reduktion des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyds 32 75

12. λ^5-Phosphorin-carbonsäure-methylester 75

12.1 Methylgruppenumlagerung 75

12.1.1 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 37 75

12.1.2 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-trideuteromethylester 37c 76

12.1.3 Gemisch von 37 mit seinen Tri-, Hexa- und Nonadeutero-Derivaten 37a-c (Ermittlung eines Isotopeneffekts) 76

12.2 Oxidative Methylierung 77

12.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 77

12.2.2 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 37 77

12.2.3 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 37b 77

12.2.4 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 38 77

12.3 Methylierung der λ^5-Phosphorin-carbonsäuren 35 und 36 78

12.4 Hydrolyse des λ^5-Phosphorin-4-carbonsäure-methylesters 38 78

13. Reaktionen von 32 mit Nucleophilen 79

13.1 Grignard-Reaktionen 79

13.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 79

13.1.2 1-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-2-phenyl-ethen 28 79

13.1.3 Bis-(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-phenyl-methan 48 79
13.2 Reaktion von 32 mit Bromid 8o
13.2.1 1-Methoxy-1-oxo-4-lithiumoxymethylen-phosphacyclohexa-2,5-dien 54 8o
13.2.2 1-Methoxy-1-oxo-4-hydroxymethylen-phosphacyclohexa-2,5-dien 55 8o
13.2.3 Methylierung des Lithium-enolats 54 81
13.3 Reaktionen von 32 mit primären Aminen 81
13.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 81
13.3.2 1-Methoxy-1-oxo-4-(N-phenyl-amino-methylen-)-2,6-diphenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien 57 82
13.3.3 1-Methoxy-1-oxo-4-(N-(4-methoxy-phenyl-)-amino-methylen-)-2,6-diphenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien 58 82
13.3.4 1-Methoxy-1-oxo-4-(N-isopropyl-amino-methylen-)-2,6-diphenyl-1-phosphacyclohexa-2,5-dien 59 83
13.3.5 Alkylierungsversuche an 57 83
13.3.6 Oxidation von 57 zu 1-Methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on 53 84
13.4 WITTIG-Reaktionen 84
13.4.1 (1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-methyl-)-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat 45 84
13.4.2 (1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-methylen-)-tripheryl-phosphan 46 85
13.4.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Alkylenphosphanen mit Aldehyden nach WITTIG 85
13.4.4 1-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-2-(4-methyl-phenyl-)-ethen 29 85
13.4.5 1-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-2-(4-nitro-phenyl-)-ethen 3o 86
13.4.6 Umsetzung von 32 mit Alkylenphosphanen 87
13.4.6.1 Umsetzung mit (4-Nitro-phenyl-methylen-)-triphenyl-phosphan 87
13.4.6.2 Umsetzung mit Phenyl-methylen-triphenyl-phosphan 87
13.4.6.3 Umsetzung mit Methylen-triphenyl-phosphan 87
13.4.7 1,2-Bis-(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-ethen 49 87

13.4.8 Reduktion von 49 88
13.4.8.1 Reduktion mit Natriumboranat nach Protonierung 88
13.4.8.2 Reduktion mit Wasserstoff an Palladium 89

14. Reaktionen von 32 mit Elektrophilen 89
14.1 Protonierung 89
14.1.1 Proben für NMR-Spektroskopie 89
14.1.2 Neutralisierung des protonierten Aldehyds 89
14.1.3 Reduktion des protonierten Aldehyds 89
14.2 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl-azo-)-λ^5-phosphorin 41 9o
14.3 1,1-Dimethoxy-4-nitro-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 42 9o
14.4 Reduktion von 42 zum 4-Acetamino-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 43 91
14.5 (1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd)-tricarbonyl-chrom(0) 4o 91
14.6 Reduktion von 4o zum 1,1-Dimethoxy-4-methyl-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 13 91

LITERATURVERZEICHNIS 92

Hinweise und Abkürzungen

Hochgestellte arabische Zahlen im Text verweisen auf das Literaturverzeichnis. Die Formeln sind mit einfach unterstrichenen arabischen Zahlen gekennzeichnet. Eine Zusammenstellung befindet sich auf einer Falttafel am Schluß dieser Arbeit.

In den Formeln werden folgende international eingeführten Abkürzungen verwendet:

Ac = $-COCH_3$
Bu = $-CH_2CH_2CH_2CH_3$
$^tBu = -C(CH_3)_3$
Et = $-CH_2CH_3$
Me = $-CH_3$
Ph = $-C_6H_5$
Pr = $-CH_2CH_2CH_3$
$^iPr = -CH(CH_3)_2$

Abkürzungen für Lösungsmittel:

AC = Aceton
BZL = Benzol
CH = Cyclohexan
DMOE = 1,2-Dimethoxy-ethan
DMSO = Dimethylsulfoxid
EE = Essigsäureethylester
PE = Petrolether (60-70°)
TOL = Toluol

Sonstige Abkürzungen:

IP = Ionisationspotential
LM = Lösungsmittel bzw. Laufmittel
PDC = Präparative Dünnschicht-Chromatographie
PE = Photoelektronen-
PMR = Proton Magnetic Resonance
r = Korrelationskoeffizient

THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Geschichtliches

Durch die Entdeckung der Phosphamethincyanine[1] als erste Substanzen mit einer P=C Doppelbindung 1964 durch P. HOFFMANN und K. DIMROTH und der λ^3-Phosphorine 1966 durch G. MÄRKL[2] ist die Entwicklung der λ^5-Phosphorin-Reihe ermöglicht worden. Bereits 1963 gelang MÄRKL die Darstellung des 1,1-Diphenyl-λ^5-phosphorins[3], welches jedoch wegen seines stärker ausgeprägten Ylid-Charakters keine weitere Bedeutung erlangte.

Der 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 32 war zur Zeit seiner erstmaligen Synthese[4] durch H.H. POHL 1974 eines der wenigen λ^5-Phosphorine mit einer funktionellen Gruppe in 4-Stellung des Phosphorinrings. Ausgehend vom 2,6-Diphenyl-4-n-propyl-λ^3-phosphorin 8[5,6], das nach G. MÄRKL aus dem entsprechenden Pyryliumsalz 2b erhalten werden kann[7], erhält man über das 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 11[8-10] und das λ^5-Phosphorinyl-carbeniumsalz 17[11,12] das 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-propenyl-λ^5-phosphorin 23[5,6], welches in einer Zweiphasenreaktion[13-17] zu dem Aldehyd 32 oxidiert wird (Abb. 1).

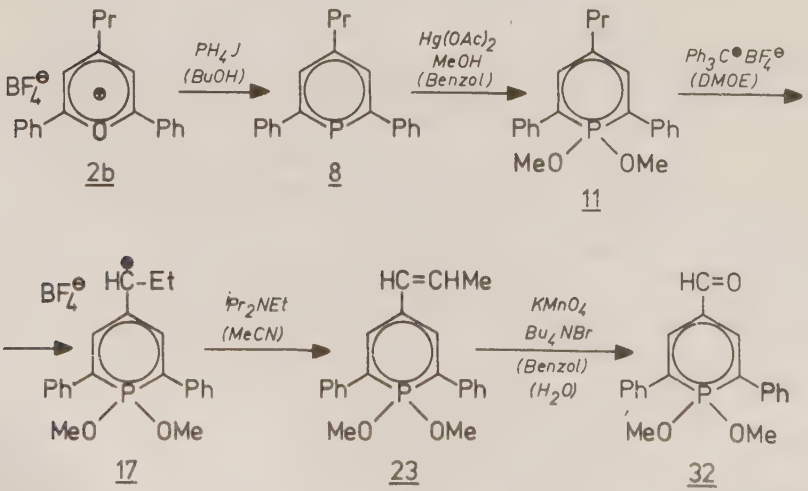


Abb. 1

1.2 Bindungsverhältnisse und Ladungsverteilung

Im Rahmen der umfangreichen Untersuchungen über die Phosphorine[18] hat das Problem der Bindungsverhältnisse im Heterocyclus besondere Beachtung gefunden. Die Frage, ob das λ^5-Phosphorin-System als "aromatisch" infolge einer Delokalisierung der sechs π-Elektronen mit Beteiligung der d_{xy}- und d_{xz}-Orbitale des Phosphors oder als Ylid zu bezeichnen ist, wurde von SCHÄFER und SCHWEIG[19] dahingehend beantwortet, daß zwei mesomere Strukturen A und B formuliert werden können (Abb. 2). Zur Verdeut-

Abb. 2

lichung dieser Erkenntnis sei die aus Photoelektronenspektren vergleichbarer λ^5-Phosphorine berechnete Ladungsverteilung des 1,1-Dimethoxy-λ^5-phosphorins[19] in Abb. 3 wiedergegeben (Ladungen in 10^{-3} eV).

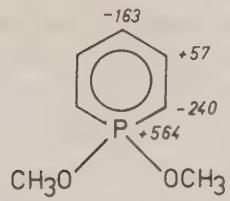


Abb. 3

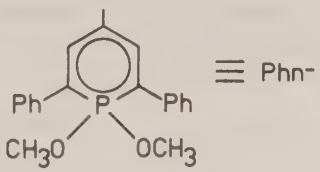


Abb. 4

Die 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)- Reste werden in dieser Arbeit zum Zweck der vereinfachten Darstellung der komplexen Bindungsverhältnisse wie in Abb. 4 gezeichnet und abgekürzt.

Experimentelle Ergebnisse deuten bisher eher auf ein Übergewicht der Struktur A (Abb. 2) hin. Die enorme Stabilität des Phosphorin-Rings gegenüber einer Oxidation mit Permanganat (s.o.) unterstützt diese Vermutung besonders.

Charakteristisch für alle Reaktionen in 4-Stellung ist die hohe Elektronendichte an dieser Position. So lassen sich aus 4-Alkyl-substituierten λ^5-Phosphorinen leicht Hydridionen abspalten[11,12], wobei das resultierende Kation stabilisiert ist (Abb. 5) und als kristallines Tetrafluoroborat erhalten werden kann.

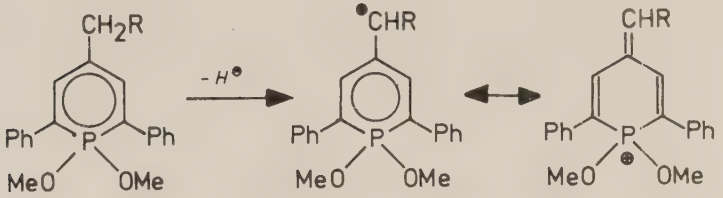


Abb. 5

Ebenso beispielhaft für die Ladungsverteilung ist die leichte Zugänglichkeit zu elektrophilen Substitutionen in 4-Stellung[11,12,20-22] sowie die Bildung von Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen[21,23].

1.3 Problemstellung

In der Chemie der Phosphorine ist der λ^5-Phosphorin-carbaldehyd 32 besonders interessant, einmal, weil die Carbonylfunktion eine Vielzahl von Reaktionen eingehen könnte und zum anderen, weil die hohe Elektronendichte des Rings bis in die C=O Bindung hinein wirken sollte, infolgedessen ein deutlicher Anteil der Oximethylenstruktur an der Mesomerie zu erwarten wäre[4] (Abb. 6).

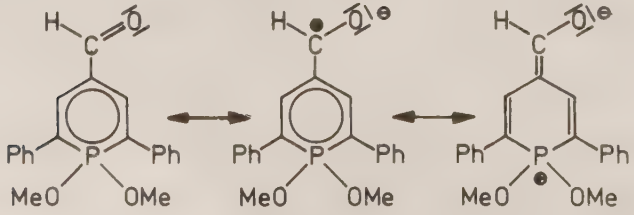


Abb. 6

Eine hohe Elektronendichte in der Carbonylgruppe sollte nucleophile Reaktionen, z.B. mit Hydriden und CH-aziden Verbindungen, erschweren,

elektrophilen Angriff am C-4 Atom dagegen erleichtern. Als Analogiebeispiele hierfür könnten Benzaldehyde mit elektronendonatorischen Substituenten in para-Stellung, insbesondere aber der p-Dimethylaminobenzaldehyd[24], dienen.

Die bisher angesprochene Problematik liegt den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zugrunde. Es sollten Reaktionen aufgefunden werden, die der λ^5-Phosphorin-aldehyd 32 in der Lage ist einzugehen.
Die Ergebnisse werden durch die Beschreibung einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften, die in direktem Zusammenhang mit der angesprochenen Elektronenverteilung stehen, ergänzt.

2. Physikalisch-chemische Eigenschaften

2.1 Gehinderte Rotation

In vielen substituierten Benzaldehyden ist, wie im Benzaldehyd selbst, die Drehbarkeit um die C-C Achse zwischen Carbonylgruppe und Phenylkern gehindert. Der Grund ist in einer partiellen Oximethylenstruktur oder, anders ausgedrückt, in der Wechselwirkung zweier benachbarter, durch eine σ-Bindung getrennter, π-Orbitale zu sehen. Falls keine zusätzlichen sterischen Effekte, z.B. hervorgerufen durch Substituenten in ortho-Stellung zur Carbonylgruppe, gegeben sind, ist die Aktivierungsenergie oder freie Aktivierungsenthalpie der Rotation ein relatives Maß für die Elektronendichte an dem zur Carbonylgruppe benachbarten C-Atom. Diese Elektronendichte steht wiederum in Zusammenhang mit dem Dipolcharakter des Moleküls.

Die übliche Methode zur Messung solcher "Rotationsbarrieren" ist die dynamische Kernresonanz-Spektroskopie[25,26], deren Prinzip hier nicht näher erläutert werden soll. Die freie Aktivierungsenthalpie kann a) aus dem Koaleszenzpunkt[27] und b) mittels der Linienformanalyse[28] berechnet werden. Letztere ist wesentlich aufwendiger, liefert aber genauere Ergebnisse. Für die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie der Rotation im Phosphorin-aldehyd 32 habe ich hier nur die Koaleszenzpunktmethode herangezogen. Die freie Aktivierungsenthalpie wird nach Gleichung (1) errechnet, worin T_c die Temperatur am Koaleszenzpunkt und k_c die Geschwindigkeitskonstante der Rotation am Koaleszenzpunkt sind. Letztere wird aus Gleichung (2) ermittelt, worin ν_A und ν_B die

chemischen Verschiebungen (in Hz) der zur Carbonylgruppe orthoständigen Protonen im langsam rotierenden Molekül[29] (maximale Differenz der chemischen Verschiebungen) bedeuten.

$$\Delta G^{\ddagger}_{T_c} = R T_c \ln \frac{k_B T_c}{h k_c} \quad (1) \qquad k_c = \frac{1}{\sqrt{2}} (\nu_A - \nu_B)\pi \quad (2)$$

Die Tieftemperatur-PMR-Spektren des Phosphorin-aldehyds 32[x] zeigen eine Koaleszenzpunkt-Temperatur von T_c = 263 K und eine Verschiebungsdifferenz (der Ring-Protonen) von $\Delta\nu$ = 7.8 Hz (bei -2o °C). Daraus errechnet sich die Geschwindigkeitskonstante zu k_c = 17.7 s^{-1} und die freie Aktivierungsenthalpie zu $\Delta G^{\ddagger}_{T_c}$ = 13.8 ± o.3 kcal/Mol.
Die entsprechenden Werte für den 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 34[3o] (vergl. 4.2) sind:

T_c = 268 K; $\Delta\nu$ = 15 Hz; k_c = 33.4 s^{-1}; $\Delta G^{\ddagger}_{T_c}$ = 13.7 ± o.3 kcal/Mol.

Bei diesen Aldehyden ist allerdings nicht auszuschließen, daß zu der relativ hohen Rotationsbarriere auch ein sterischer Effekt beiträgt, der durch die Aufweitung des Phosphorinrings infolge des großen Atomradius des Phosphors bedingt ist, wodurch die Ring-Protonen einen kleineren Abstand zur Carbonylgruppe bekommen (Abb. 7).

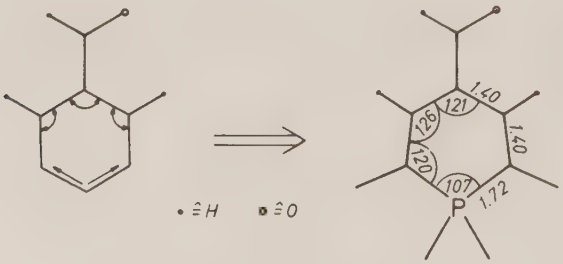


Abb. 7

(Die Pfeile geben die Richtung der Ringerweiterung im Phosphorin-aldehyd an. Abstände und Winkel wurden der Röntgenstrukturanalyse des 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorins[18,31] entnommen)

---

x) Die Aufnahme dieser Tieftemperatur-Spektren wurde von Herrn Dr. H.H. POHL Ende 1974 veranlaßt.

Der hohe Wert der Rotationsbarriere wird besonders aus der von SCHWEIG errechneten Ladungsverteilung[19] (vergl. 1.2) verständlich, da eine hohe negative Ladungsdichte an C-4 die Wechselwirkung der π-Orbitale zwischen C-4 und Carbonyl-C verstärkt.

Die Tieftemperatur-PMR-Spektren der Phosphorin-aldehyde 32 und 34 zeigen ein zunächst undurchschaubares Verhalten der meta-Protonen, wie POHL[32] bereits feststellte: kühlt man unter den Koaleszenzpunkt ab, so erscheinen erwartungsgemäß bei ca. -3o °C die scharfen Signale des ABX-Systems (34: -2o °C). Kühlt man weiter ab, so verringern sich die Signalabstände und man erhält bei ca. -8o °C (34: -9o °C) wieder ein einziges Dublett eines A_2X-Systems. Bei weiterem Abkühlen spaltet dieses Dublett wieder zu einem ABX-System auf. Dieses Phänomen könnte als eine temperaturabhängige Verschiebung der Signale der meta-Protonen gedeutet werden[x], die eventuell durch die Phenyl-Substituenten hervorgerufen wird. Um den möglichen Einfluß der Phenylringe auszuschalten, versuchte ich, den 1,1-Dimethoxy-4,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-2-carbaldehyd 33 und den 1,1-Dimethoxy-2,6-di-tert.butyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 31 darzustellen (siehe 3.1 und 3.2.2), was jedoch bisher nicht gelang.

2.2 Photoelektronenspektrum und Ionisationspotential

Auch die Ionisationspotentiale, besonders das erste, sind Indikatoren für den π-Elektronenreichtum bzw. die Basizität eines Moleküls: je größer die π-Elektronendichte ist, desto leichter läßt sich ein Elektron aus dem Molekül entfernen. Das Photoelektronenspektrum[33,34] des Phosphorin-aldehyds 32 zeigt ein erstes vertikales Ionisationspotential von 7.o ± o.2 eV[xx], die höheren Potentiale erscheinen wegen des zu geringen Dampfdrucks der Substanz nicht aufgelöst. Im Vergleich zu dem Ionisationspotential des 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorins[19] ist das IP von 32 um o.4 eV erhöht. Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt durch die elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppe hervorgerufen wird. Nicht überraschend ist auch, daß das IP von 32 wesentlich unter den aus PE-Spektren ermittelten Ionisationspotentialen der Verbindungen des Typs R-C_6H_4-CHO liegt (vergl. Tab. 1).

---

x) Diese Deutung stammt von Herrn Dr. S. BERGER, FB Chemie der Univ. Marburg

xx) Für die Aufnahme des PE-Spektrums bin ich Herrn Prof. Dr. A. SCHWEIG und Herrn Dr. C. MÜLLER zu besonderem Dank verpflichtet.

2.3 Dipolmoment

Das Dipolmoment[35] des Aldehyds 32 wurde nach FÖRSTERLING und KUHN[36] zu μ_{perm} = 7.2 ± 1.0 D bestimmt[x]. Die zu dessen Berechnung zu ermittelnden Größen betragen: $\overline{P}$ = 1200 ± 30 cm^3/Mol (molare Polarisation) und $\overline{R}$ = 140 ± 5 cm^3/Mol (molare Refraktion).

Die Dipolmomente des 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorins (μ = 1.2 D), 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-(4-chlorphenyl-)-λ^5-phosphorins (μ = 2.7 D), 2,4,6-Triphenyl-λ^3-phosphorins (μ = 1.54 D) und 2,4,6-Tri-tert.butyl-λ^3-phosphorins (μ = 1.5 D) wurden von STÄDE[37] nach der Methode von GUGGENHEIM[38] ermittelt. Der Unterschied zwischen diesen Dipolmomenten und jenem des Aldehyds bestätigt die hohe Polarisation der Carbonylfunktion (vergl. Abb. 6). Die in Tabelle 1 aufgeführten Dipolmomente lassen allerdings diesen großen Wert für 32 erwarten.

2.4 Korrelationsanalysen zur Ermittlung der HAMMETT-σ_p- und BROWN-σ_p^+-Konstanten

> "... Yet systematic organic chemistry could hardly have existed were it not true that like changes in structure lead to like changes in reactivity. ... the value of linear free energy relationships ... should not be obscured either by the fact that there are always small random seeming deviations from the relationships, ... or by the over-optimism with which relationships have sometimes been reported or interpreted."
>
> Louis P. HAMMETT[39]

Ein Maß für den induktiven und mesomeren Effekt eines Substituenten ist die σ-Konstante nach HAMMETT[27]. Die BROWN'sche σ_p^+-Konstante gibt die mesomere Beteiligung eines elektronenschiebenden Substituenten an einer Reaktion allerdings besser wieder[40].

Zur Ermittlung einer Substituentenkonstante ist der Substituent R üblicherweise in ein Molekül eingebaut, worin er zur Vermeidung sterischer Effekte durch eine Phenylengruppe vom Reaktionszentrum X getrennt ist (Abb. 8). Unter der Annahme, daß die Substituentenkonstante für den gesamten Molekülteil R', bestehend aus R und C_6H_4, gilt, und

---

x) Herrn Prof. Dr. H.-D. FÖRSTERLING danke ich für die Ermöglichung der Messung der Dielektrizitätskonstanten.

somit R' dem Phosphorinylrest Phn vergleichbar ist, soll ein σ_p- und σ_p^+-Wert für letzteren bestimmt werden[41].

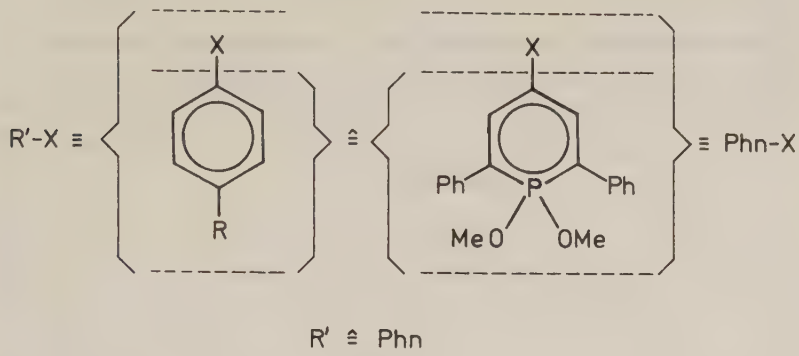


Abb. 8

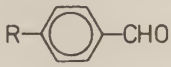
Dabei sind mindestens zwei Einschränkungen zu beachten: erstens trägt der Phosphorinring, relativ zum Reaktionszentrum X, zwei meta-Substituenten, und zweitens sind sterische Einflüsse nicht ausgeschaltet (vergl. Abb. 7). Der σ_p-Wert soll also nicht dem para-Substituenten (hier der $P(OMe)_2$-Gruppierung vergleichbar), sondern dem gesamten Ring einschließlich seiner Substituenten zugeordnet werden.

In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele für Korrelationen von Substituentenkonstanten mit physikalisch-chemischen oder spektroskopischen Eigenschaften des substituierten Moleküls (linear free energy relationships)[39,42-45]. So haben GRINVALD und RABINOVITZ[46] BROWNsche σ^+-Konstanten[4o] von Benzaldehyd-BF_3-Komplexen u.a. mit deren C=O-Streckschwingungen (r = o.983) und den chemischen Verschiebungen der Formylprotonen (r = o.981) korreliert. KREBS[29] hat σ^+-Konstanten mit Rotationsbarrieren in Tropenylidenimoniumsalzen korreliert, JACKMAN et. al.[47] σ^- (r = o.93) und σ^+- (r = o.97) Konstanten mit Rotationsbarrieren in N,N-Dimethylbenzamiden und WASYLISHEN et. al.[48] TAFT-σ-Parameter mit der "aromatic solvent induced shift (asis)" verschieden substituierter Benzole (r = o.9722...o.9991). Über Korrelationsanalysen von Ionisationspotentialen mit σ-Werten berichten u.a. EGDELL et. al.[49], BENTLEY und JOHNSTONE[5o] (subst. Benzole) sowie FOFFANI et. al.[51] (disubst. Benzole). Dipolmomente korrelieren TSUKERMAN et. al.[52-54] mit

σ-Werten (in Chalkonen, r = o.97[53]) sowie JANUSZEWSKI et. al.[55] (in Benzophenonen). SEKIGAWA[56] korrelierte mehrere verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften mit σ-Konstanten (r = o.92...o.98).

Tabelle 1 enthält die Substituentenkonstanten, Rotationsbarrieren, Ionisationspotentiale (aus PE-Spektren) und Dipolmomente einiger aromatischer Aldehyde, womit ich Korrelationsanalysen durchgeführt habe, und zum Vergleich nochmals die entsprechenden Werte von 32.

Tabelle 1



R	σ_p[57]	σ_p^+[4o]	$\Delta G_c^{\neq}$[58] (kcal/Mol)	T_c (°C)	IP[59] (eV)	μ (D)
Cl	o.23	o.1o7	7.79	-1oo	9.8o	2.o4[6o]
H	o.oo	o.ooo	7.59	-1o5	9.74	3.o2[6o]
Me	-o.17	-o.297	8.2o	- 9o	9.61	3.24[61]
OMe	-o.27	-o.721	8.69	- 8o	9.12	3.9o[62]
NMe_2	-o.83	-1.55	1o.6	- 4o	7.7o	5.58[63]
Phosphorin-aldehyd 32:			13.8	- 1o	7.o	7.2

Anmerkung: JAFFE[64] gibt für Me_2N einen σ_p-Wert von -o.6o an, den McDANIEL und BROWN[57] nach -o.83 korrigieren. Auch SHORTER[42] übernimmt letzteren Zahlenwert, und EXNER[65] gibt denselben zu -o.82 an. Für σ_p^+-Werte werden sehr unterschiedliche Daten veröffentlicht[27,66], je nachdem, welche Reaktion zu ihrer Ermittlung herangezogen wurde. BROWN und OKAMOTO[4o] haben bisher als einzige Autoren σ_p^+-Werte des NMe_2-Substituenten aus verschiedenen Reaktionen bestimmt. Meinen Berechnungen lege ich die aus der Ionisierung von Triphenylcarbinol ermittelten σ_p^+-Konstanten zugrunde, weil BROWN und OKAMOTO die σ_p^+-Werte für Cl, Me, OMe und NMe_2 gemeinsam nur aus dieser Reaktion bestimmt haben.

Durch Extrapolation der Ausgleichsgeraden (Abb. 9-11) kann auf den σ_p- bzw. σ_p^+-Wert des Phosphorinylrestes geschlossen werden (Tab. 2), wobei die Ergebnisse mit einem Fehler von ca. 2o % behaftet sind.

Tabelle 2

	r	σ_p (Phn)		r	σ_p^+ (Phn)
$\sigma_p = -0.3132\ \Delta G^{\neq}_{T_c} + 2.4774$	-0.9558	-1.84	$\sigma_p^+ = -0.5473\ \Delta G^{\neq}_{T_c} + 4.2004$	-0.9830	-3.35
$\sigma_p = 0.4721\ IP - 4.5487$	0.9565	-1.24	$\sigma_p^+ = 0.7511\ IP - 7.3978$	0.9790	-2.14
$\sigma_p = -0.2997\ \mu + 0.8577$	-0.9939	-1.30	$\sigma_p^+ = -0.5005\ \mu + 1.2876$	-0.9771	-2.32

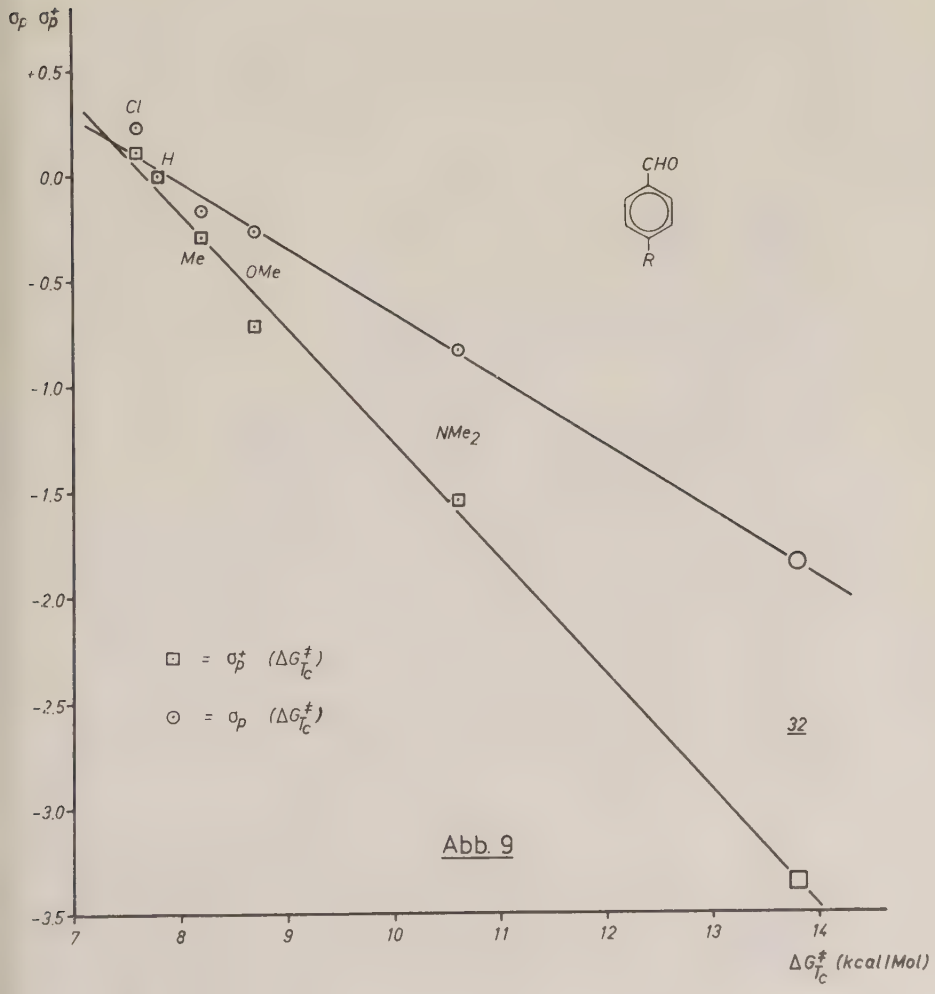


Abb. 9

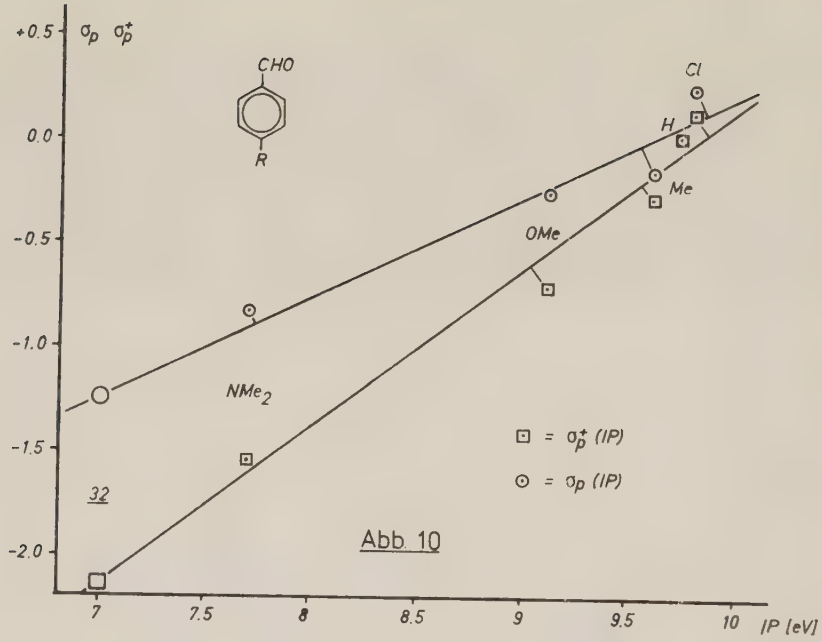

+0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
σp σp+
CHO
R
Cl
H
Me
OMe
NMe2
32
⊡ = σp+ (IP)
⊙ = σp (IP)
7
7.5
8
8.5
9
9.5
10
IP [eV]

Abb. 10

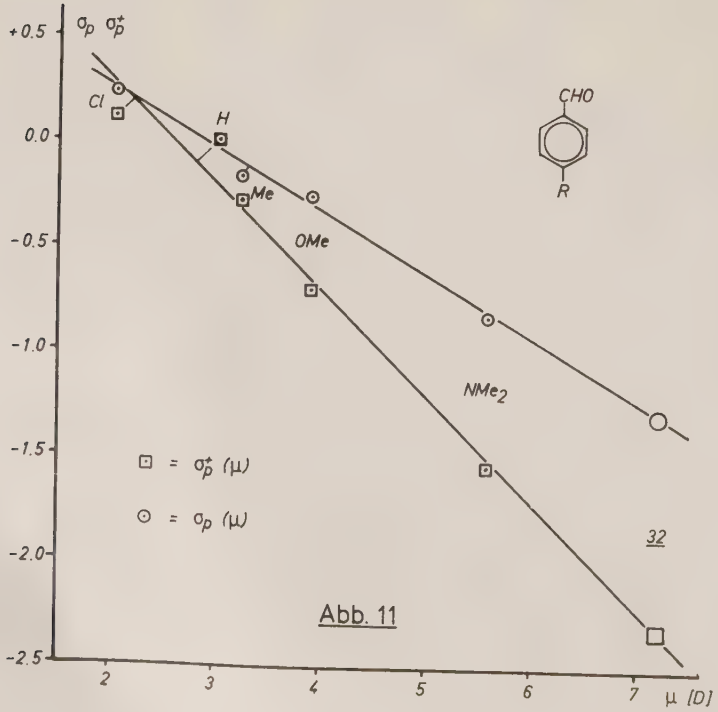

+0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
σp σp+
Cl
H
Me
OMe
NMe2
CHO
R
⊡ = σp+ (μ)
⊙ = σp (μ)
32
2
3
4
5
6
7
μ [D]

Abb. 11

Die Korrelationen der Rotationsbarrieren und Ionisationspotentiale mit σ_p^+ sind deutlich besser als mit σ_p, die Korrelation der Dipolmomente ist umgekehrt mit σ_p besser als mit σ_p^+. Das bestätigt, daß die Konjugation des para-Substituenten mit der Carbonylgruppe auf die Rotationsbarriere und das PE-Spektrum einen größeren Einfluß hat als auf das Dipolmoment[39]. Diesen Sachverhalt haben einige der erwähnten Autoren (S. 17) ebenfalls beschrieben.

Trotz der insgesamt guten Korrelationen liegen die aus $\Delta G_{T_c}^{\ddagger}$-Werten ermittelten σ_p- und σ_p^+-Konstanten für Phn um ca. 5o % höher als die aus Ionisationspotentialen und Dipolmomenten hergeleiteten. Der Grund dafür kann in der Erhöhung der Rotationsbarriere durch Ringaufweitung laut Abb. 7 vermutet werden. Eine weitere mögliche Ursache darf nicht übersehen werden: $\Delta G_{T_c}^{\ddagger}$ ist wesentlich stärker temperaturabhängig als IP und μ.

Die σ_p-Konstante von Phn dürfte also bei -1.3 liegen, die σ_p^+-Konstante um -2.3o.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die elektronendonatorische Wirkung des Phosphorinylrestes Phn ungefähr 1.5mal so groß ist wie die des Dimethylaminorestes, der als einer der stärksten herkömmlichen elektronenschiebenden Substituenten bekannt ist.

3. Versuche zur Darstellung anderer Phosphorin-aldehyde

3.1 2,6-Di-tert.butyl-phosphorine

Die Darstellung des 2,6-Di-tert.butyl-4-n-propyl-pyrylium-tetrafluoroborats 1 erfolgte auf dem üblichen Weg[67,68]. Das 2,6-Di-tert.butyl-4-n-propyl-λ^3-phosphorin 7 konnte nur als verunreinigtes Oel erhalten werden, und das 1,1-Dimethoxy-2,6-di-tert.butyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 1o ließ sich wegen zu großer Unbeständigkeit, insbesondere während der chromatographischen Reinigung, nicht isolieren. Die Synthese des Phosphorin-aldehyds 31 mußte deshalb aufgegeben werden.

3.2 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-heterocyclen

3.2.1 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyryliumsalz und Derivate

Als diese Arbeit entstand, beschrieben DOROFEENKO et. al. eine neue Synthese 4-Alkyl-substituierter 2,6-Diphenyl-pyryliumsalze[69,7o], die

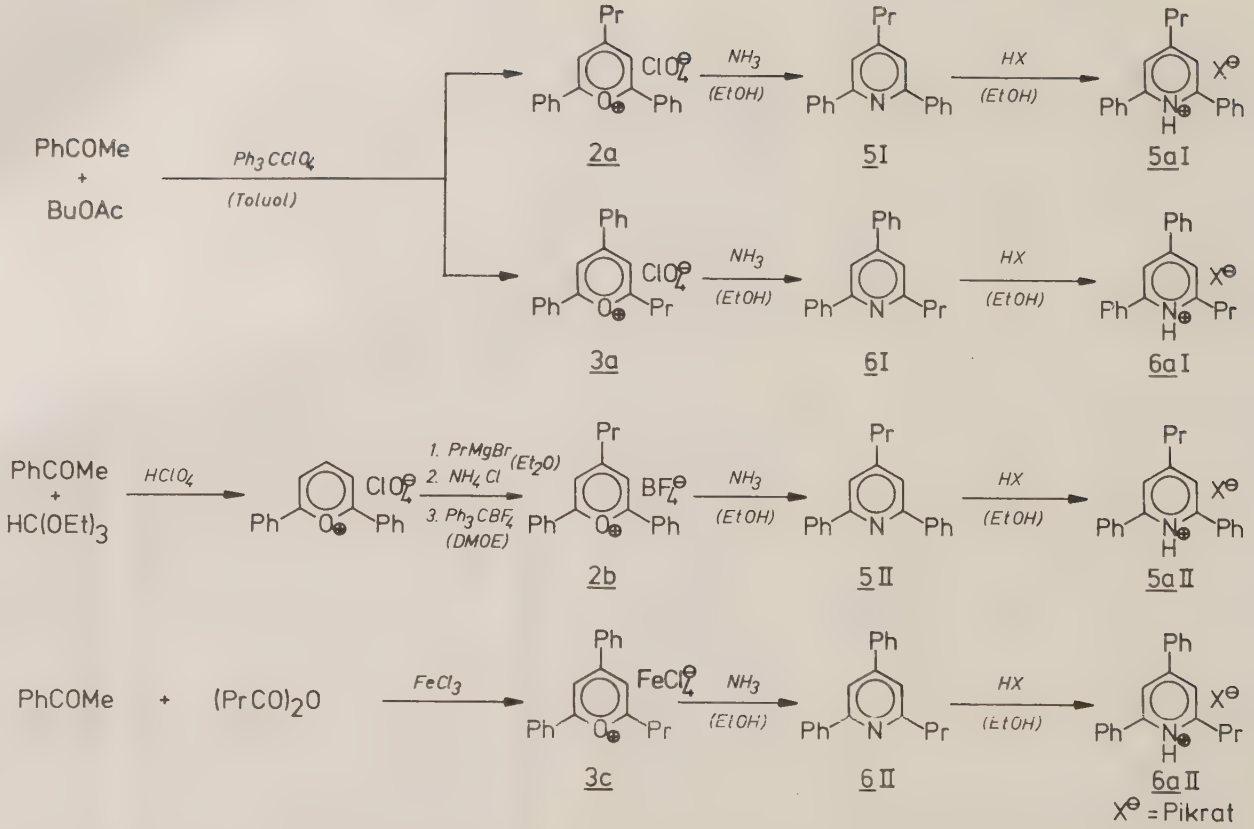

PhCOMe
+
BuOAc
Ph3CClO4
(Toluol)
2a
NH3
(EtOH)
5I
HX
(EtOH)
5aI
3a
6I
6aI
PhCOMe
+
HC(OEt)3
HClO4
1. PrMgBr (Et2O)
2. NH4Cl
3. Ph3CBF4
(DMOE)
2b
5II
5aII
PhCOMe + (PrCO)2O
FeCl3
3c
6II
6aII
X⊖ = Pikrat

Abb. 12

zwar nur geringe Ausbeuten liefert, aber den herkömmlichen Syntheseweg um zwei Schritte verkürzt. Dazu werden in einer Eintopfreaktion 2 Mol Acetophenon mit 1 Mol Essigsäurealkylester durch Tritylperchlorat kondensiert.

Nach meinen Untersuchungen entsteht unter diesen Bedingungen jedoch mit Butylacetat ein 1:1-Gemisch von 2,6-Diphenyl-4-propyl- und 4,6-Diphenyl-2-propyl-pyrylium-perchlorat 2a und 3a (Abb. 12). Kondensiert man mit Trityltetrafluoroborat, beträgt der Anteil des 2-Propyl-pyryliumsalzes 3b ca. 75 %.

Die aus dem Pyryliumsalz hergestellten Pyridine[71] 5I und 6I lassen sich dünnschichtchromatographisch trennen. Ihre Pikrate 5aI und 6aI zeigen unterschiedliche Schmelzpunkte. Die Identität der Pyryliumsalze 2a und 3a beweisen die Mischschmelzpunkte der Pikrate 5aI und 6aI mit den Pyridinium-pikraten 5aII und 6aII (Abb. 12) der auf anderen Wegen rein dargestellten Pyryliumsalze 2b und 3c (siehe Exp. Teil).

PMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen ebenfalls, daß zwei verschiedene Propyl-diphenyl-pyryliumsalze nebeneinander entstehen. Während die chemischen Verschiebungen der Propylprotonen von 2a (im Gemisch mit 3a) mit denen von 2b (reine Substanz) identisch sind, erscheinen diejenigen von 3a nach tieferem Feld verschoben (s. Exp. Teil).

Das reine 4,6-Diphenyl-2-propyl-pyryliumsalz 3 kann durch Kondensation von Dypnon[72] oder auch Acetophenon mit Buttersäureanhydrid[71,73,74] dargestellt werden. Kondensiert man Dypnon mit Butylacetat, so entsteht nicht das Propyl-substituierte, sondern das 2-Methyl-pyryliumsalz 4 (Abb. 13). Demnach greift das Dienol an der Carbonylgruppe und nicht an der α-Methylengruppe des Butylacetats an. Aus diesem Ergebnis muß gefolgert werden, daß die Kondensation von Acetophenon mit Butylacetat unter Einwirkung von Trityliumsalz (Abb. 12) zum 4,6-Diphenyl-2-propyl-pyryliumsalz 3a bzw. 3b (welches im Gemisch mit 2a bzw. 2b entsteht) nicht über Dypnon als Intermediat verläuft. Wahrscheinlich erfolgt im ersten Schritt die Addition eines Propyl-acetoxy-carbeniumions an ein Acetophenon-enol. Im zweiten Schritt kann dann durch Kondensation mit einem zweiten Molekül Acetophenon der Ringschluß erfolgen.

Mit Mono- und Dichlormethyl-methylethern hat DOROFEENKO schon früher in 2-Stellung Alkyl- bzw. unsubstituierte Pyryliumsalze erhalten[75,76].

Es ist mir unverständlich, wie er das Produkt aus oben beschriebener Reaktion von Alkylacetaten mit Acetophenon als 2,6-Diphenyl-4-alkyl-pyryliumsalz identifizieren konnte (durch Schmelzpunkte und IR-Spektren), ohne die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß 4,6-Diphenyl-2-alkyl-pyryliumsalze ebenfalls dabei entstehen könnten.

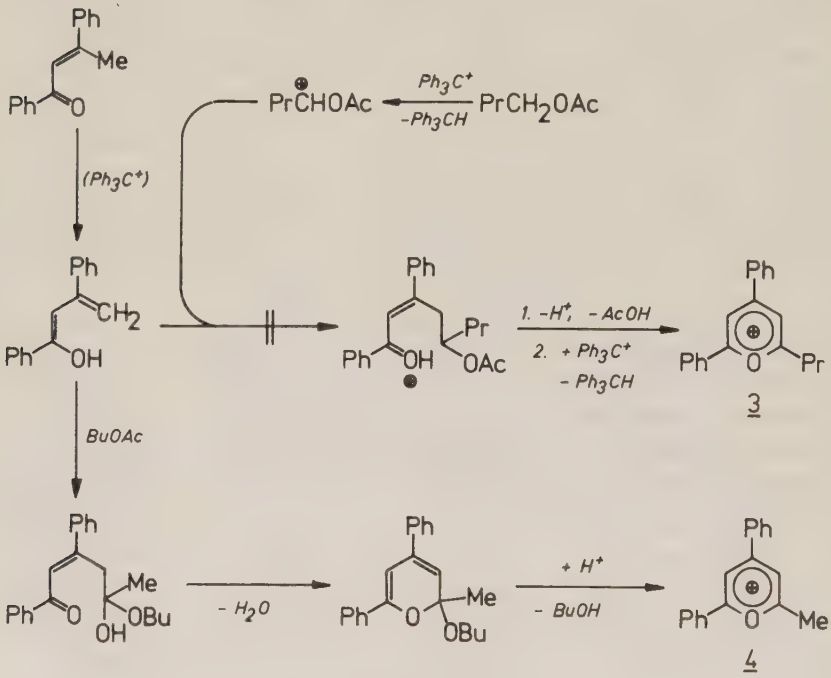


Abb. 13

3.2.2 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-phosphorine

Das 1,1-Dimethoxy-4,6-diphenyl-2-n-propyl-λ^5-phosphorin 12 konnte neben dem 4-n-Propyl-Derivat 11 über das Gemisch der 2,6-Diphenyl-4-n-propyl- und 4,6-Diphenyl-2-propyl-λ^3-phosphorine 8/9 aus dem oben beschriebenen Pyryliumsalz-Gemisch 2b/3b erhalten werden. Beide Phosphorin-Gemische kristallisieren nicht und konnten trotz chromatographischer Reinigung nicht analysenrein erhalten werden, auch ließen sie sich nicht trennen.

Das λ^5-Phosphorin-Gemisch wurde jedoch anhand des PMR-Spektrums identifiziert. Das entsprechende Phosphorinyl-carbeniumsalzgemisch 17/18 fiel ebenfalls als Oel an und ließ sich nicht vollständig vom Triphenylmethan trennen, sodaß die Darstellung der Propenyl-phosphorine 23/24 schlecht gelang. Es fiel zwar eine halbkristalline Masse an, worin nach dem PMR-Spektrum 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-propenyl- bzw.-4,6-diphenyl-2-propenyl-λ^5-phosphorin 23/24 zu vermuten war, jedoch konnte nach der Permanganat-Oxidation kein Phosphorin mehr nachgewiesen werden. So war es auch nicht möglich, den 1,1-Dimethoxy-4,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 33 zu synthetisieren, der ebenfalls zur Aufklärung des weiter oben angesprochenen Verhaltens der Tieftemperatur-PMR-Spektren von 32 und 34 hätte dienen können, da die 3,5-Protonen von vornherein unterschiedliche chemische Umgebungen hätten und somit schon bei Raumtemperatur ein ABX-System zeigen sollten. Bei tieferen Temperaturen könnte sich dann nur die chemische Verschiebung des H-3 Signals ändern.

3.3 1,1-Bis-(4-fluor/methyl-phenoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorine

Der 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 34 (Abb. 14) ist insofern interessant, als seine Schutzgruppen stabiler als die Methoxy-Gruppen von 32 gegenüber Nucleophilen sind (s. 4.2, 4.3, 5.2 und 5.3).

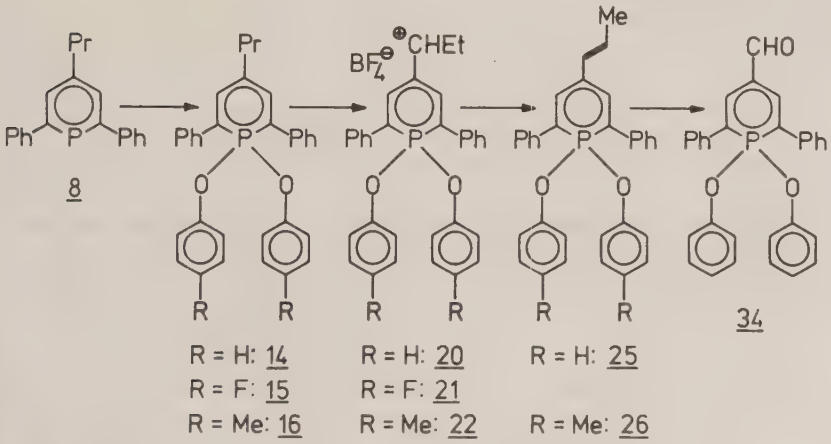


Abb. 14

Allerdings ist er synthetisch schwer zugänglich, weil das Phosphorinyl-carbeniumsalz 2o nicht kristallisiert[30]. Auch durch den Einbau von p-Fluor-phenoxy-Substituenten anstelle der Phenoxy-Reste ist kein kristallisierendes Kation 21 zu erhalten. Nach der Hydridabspaltung aus dem 1,1-Bis-(4-fluor-phenoxy-)-2,6-diphenyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 15 in DMOE entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der das Kation nicht ausfällt. Wahrscheinlich wird die positive Ladung des Carbeniumions durch die Fluor-Substituenten destabilisiert. Auf eine weitere Verarbeitung habe ich deshalb verzichtet.

Das Kation 22, welches aus dem 1,1-Di-toluoxy-λ^5-phosphorin 16 dargestellt wurde, sollte elektronisch besser stabilisiert sein als 21. Doch auch dieses Carbeniumsalz kristallisierte nicht, fiel aber nach dem Reinigen und Einengen als Pulver an. Seine Charakterisierung gelang durch Deprotonierung zu dem entsprechenden 4-Propenyl-λ^5-phosphorin 26. Wegen der geringen Ausbeuten und der aufwendigen Reinigungsprozedur an 22 habe ich auch diese λ^5-Phosphorine nicht weiter untersucht.

4. Reduktion und Oxidation

4.1 Reduktion des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyds

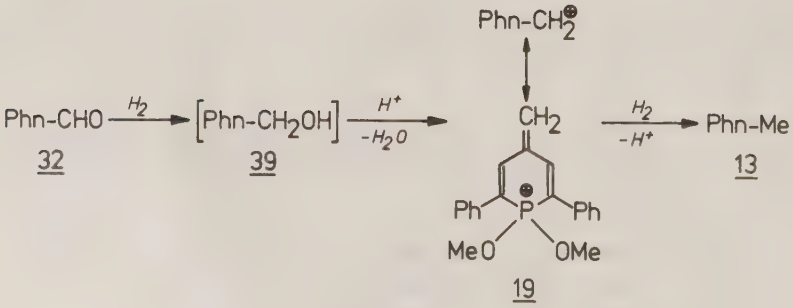


Abb. 15

Versuche zur Reduktion des Phosphorinaldehyds 32[30] führten ausschließlich zu dem seit längerer Zeit bekannten 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-methyl-λ^5-phosphorin 13[11,12]. Der zunächst erwartete 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-methylalkohol 39 konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Dennoch ist zu vermuten, daß der Alkohol intermediär gebildet wird, sich aber sofort zum 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-methyl Kation 19 spaltet, welches dann zum 4-Methyl-λ^5-phosphorin reduziert wird (Abb. 15). Die Bildung des Kations 19 ist durch die gute Delokalisierungsmöglichkeit der positiven Ladung verständlich (vergl. Abb. 5).

Tabelle 3 enthält die angewendeten Reduktionsmittel, Reaktionsbedingungen und die erzielten Ausbeuten an 13. Sonstige Produkte entstanden nicht, das verbliebene Ausgangsmaterial wurde in jedem Fall zurückgewonnen.

Tabelle 3

Vers.	Red.-mittel	Katalysator	Lsgsm.	Temp. (°C)	Druck	Reakt.-zeit (h)	Ausb. 13 (%)
1	H_2	Pd	CH	2o	1 atm	22	24
2	H_2	Pd Al_2O_3, bas.	BZL	2o	1 atm	4	1o
3	H_2	Raney-Ni	BZL	2o	1 atm	8	-
4	$NaBH_4$	-	BZL	8o	1 atm	8	Spuren
5	H_2	Raney-Ni	BZL	2o	1oo atü	24	Spuren

Ein Hinweis auf das intermediäre Vorliegen des Alkohols 39 ist auch die Bildung des Bis-(λ^5-phosphorinyl-(4)-)-methans 47 aus dem λ^5-Phosphorinyl-carbeniumsalz 19 durch Einwirkung von Hydroxylionen, wobei der freiwerdende Formaldehyd nachgewiesen werden konnte[11,2o].

4.2 Oxidation des 1,1-Dimethoxy- und 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyds

Der 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 34 wurde nach dem bekannten Verfahren (vergl. S. 1o) dargestellt[30] (Abb. 16). Als Nebenprodukt entsteht dabei die 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure 36, die erste bekannte λ^5-Phosphorin-carbonsäure.

Über die (unsubstituierte) Arsabenzoesäure hat MÄRKL bereits berichtet[77].

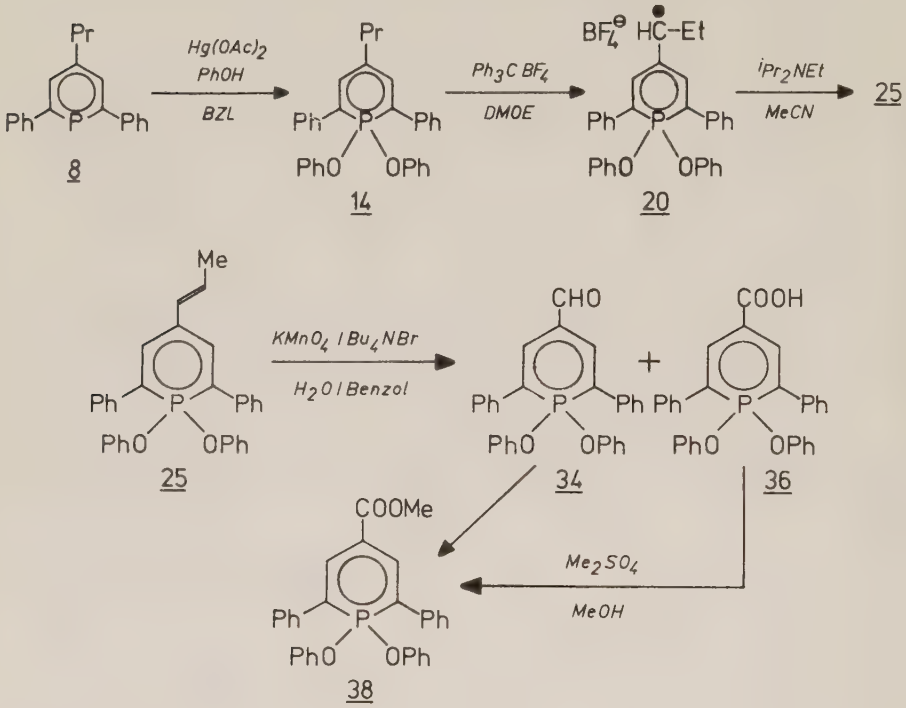


Abb. 16

Der endgültige Strukturbeweis für 36 wurde durch die Methylierung mit Dimethylsulfat zum 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 38 erbracht (Abb. 16). Der Methylester 38 wurde zunächst durch oxidative Methylierung (s. weiter unten und Exp. Teil) direkt aus dem Aldehyd 34 hergestellt und charakterisiert. Wegen der sehr geringen zur Verfügung stehenden Menge der freien Carbonsäure 36 wurde ihr Methylierungsprodukt anschließend durch Vergleich des Dünnschichtchromatogramms, Massenspektrums und Schmelzpunktes als ihr Methylester identifiziert.

Der Methylester 37 der 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure 35 entsteht durch Anlagerung einer Methylgruppe, die von der POMe-Gruppierung eines zweiten λ^5-Phosphorin-Moleküls stammt, an

das Carboxylanion[30] (Abb. 17), das durch Permanganatoxidation des Aldehyds 32 in abs. Benzol[16] gebildet werden muß. In Anwesenheit von Dimethylsulfat ("oxidative Methylierung") wird die Ausbeute an Methylester 37 wesentlich erhöht (Abb. 17).

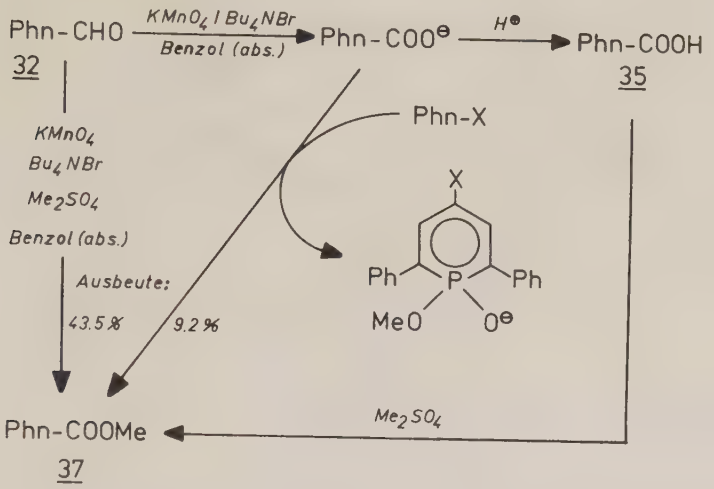


Abb. 17

Eine ähnliche intermolekulare Methylgruppenwanderung stellten BERGMAN et. al. an dem p-Dimethylaminobenzolsulfonsäuremethylester fest[78], der zu p-Trimethylammoniumbenzolsulfonat umlagert. Die Intermolekularität dieser Reaktion wurde durch massenspektrometrische Untersuchung der deuterierten Reaktionsprodukte festgestellt.

Der Mechanismus der Methylgruppenumlagerung konnte durch Einsatz des 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyds 32a weitgehend aufgeklärt werden (Abb. 18). Oxidation ohne Zusatz von Dimethylsulfat ergibt ausschließlich Nonadeuteromethylester 37c. Die Methylgruppe der Estergruppierung stammt also, wie vermutet, von einer Methoxy-Gruppe des Phosphors eines zweiten Phosphorin-Moleküls. Die Methylierung erfolgt demnach intermolekular, da die $P(OCD_3)_2$-Gruppierung des Produkts erhalten bleibt.

Führt man die Oxidation nach Zugabe einer equimolaren Menge Dimethylsulfat durch, so entstehen Hexadeutero- (37b) und Nonadeutero-methyl-

ester (37c) im Verhältnis 4:1, das aus dem Massenspektrum entnommen wurde.

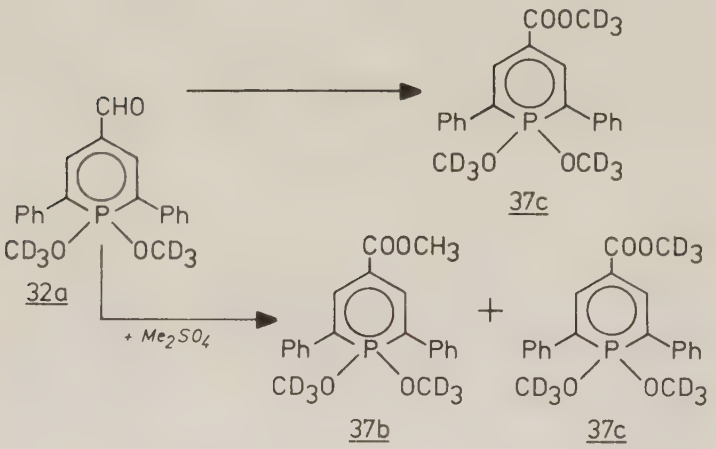


Abb. 18

Die $P(OMe)_2$-Gruppierungen der λ^5-Phosphorine besitzen demnach ein beachtliches Methylierungspotential, da trotz der Anwesenheit von Dimethylsulfat ca. 2o % des Produkts aus der Umlagerung einer (PO-)-CD_3-Gruppe hervorgehen.

Die Demethylierung der 1,1-Dimethoxy-λ^5-phosphorine hat bereits STÄDE[8] festgestellt, als er sie mit Lithiumbromid/Wasserstoffperoxid reagieren ließ (Abb. 19).

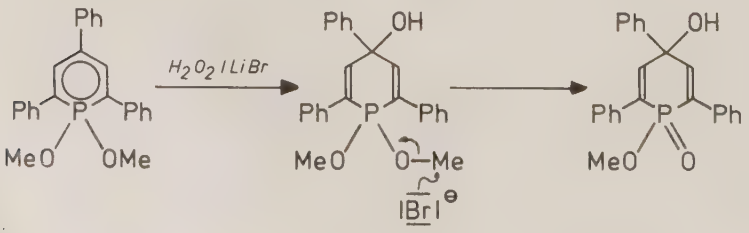


Abb. 19

Dabei greift nach Positivierung des Phosphorins ein Bromidion nucleophil an einer Methylgruppe an, wobei aus dem λ^5-Phosphorin ein 1-Methoxy-1-oxo-phospha-cyclohexadien entsteht.

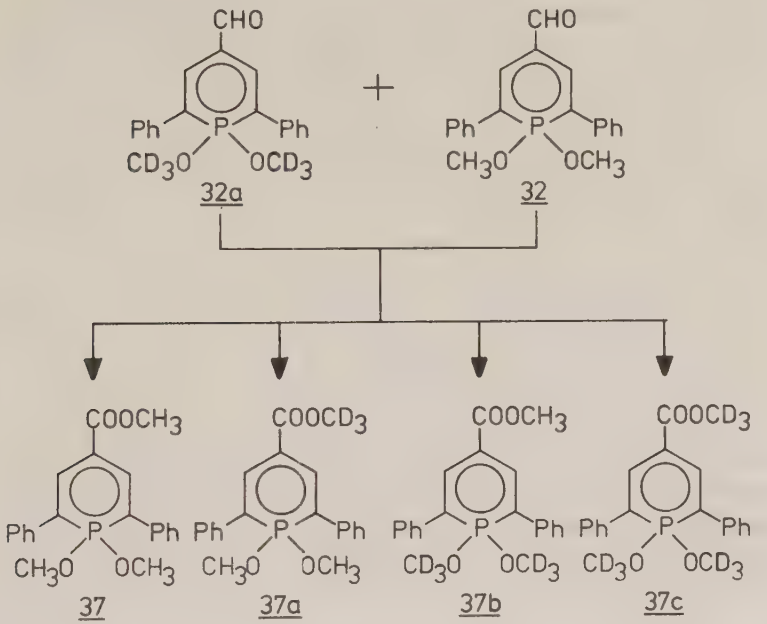


Abb. 2o

Den Nachweis, daß die Methylgruppe als Kation umlagert, versuchte ich mit der Messung des sekundären Isotopeneffekts[79,8o] zu erbringen; denn bei einer Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2, die einer Umlagerung des Methylkations vorausgehen muß, reagiert CH_3 maximal 2.2mal schneller als CD_3 (4o % pro H-Atom)[8o]. Zu diesem Zweck setzte ich ein 1:1-Gemisch des d_6- (32a) und undeuterierten Aldehyds 32 zur Oxidation und Umlagerung ein, wobei die vier unterschiedlich deuterierten Ester 37, 37a, 37b und 37c in fast gleichen Mengen entstanden (Abb. 2o). Die Bestimmung des Mengenverhältnisses erfolgte aus dem Massenspektrum des kristallisierten Estergemisches. Nach diesem Ergebnis wird kein Isotopeneffekt beobachtet. Der Grund dafür dürfte darin zu sehen sein, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht in der Abspaltung des Methyl-

kations, sondern in einem anderen Teilschritt der Reaktionsfolge besteht, wahrscheinlich in der Oxidation der Carbonyl- zur Carboxylgruppe. Auch ein S_N2-Mechanismus (Abb. 21) wäre denkbar, weil dieser keinen sekundären Isotopeneffekt verursachen würde.

Übergangszustand eines möglichen S_N2-Mechanismus der CH_3-Übertragung

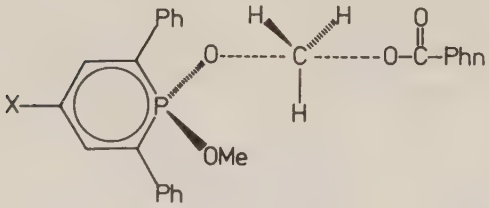


Abb. 21

Gegen sonstige Oxidationsmittel wie Silber(I)-[81,82] und Silber(II)-oxid[83], Luftsauerstoff[84] und aktives Mangandioxid[85,86] bleibt der Aldehyd 32 unverändert. POHL hatte bereits festgestellt, daß Chrom(VI)-oxid[87] den Aldehyd 32 zu 1-Methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-phospha-cyclohexa-2,5-dien-4-on 53 umwandelt[4] (Abb. 22).

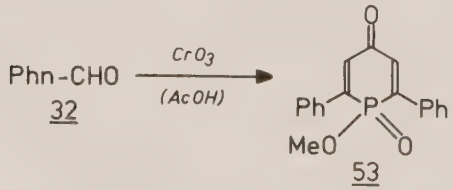


Abb. 22

4.3 Eigenschaften der Oxidationsprodukte

Die Infrarot-Spektren der λ^5-Phosphorin-carbonsäuren zeigen lediglich sehr schwache, stark verbreiterte Banden der OH-Streckschwingung, die im Vergleich zu solchen isocyclischer aromatischer Carbonsäuren nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Ebenso verhalten sich die

Carbonylbanden der λ^5-Phosphorin-aldehyde und -carbonsäuren sowie ihrer Methylester. In den PMR-Spektren fällt die starke Tieffeldverschiebung der Protonen in 3- und 5-Stellung des Phosphorinrings auf, die auch schon bei den Aldehyden beobachtet wurde. Ein Signal des Carboxylprotons der Säuren ist nicht zu erkennen. Entweder ist es durch intermolekulare Wasserstoffbrücken sehr stark verbreitert oder durch die Signale der Phenylprotonen überdeckt. Auch die Integration der Spektren brachte keine weiteren Erkenntnisse. Das Massenspektrum des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylesters 37 konnte durch Vergleich mit jenem des hexadeuterierten Derivats 37b weitgehend aufgeklärt werden. Durch Abspaltung einer Methoxy-Gruppe aus der Carboxylfunktion entsteht m/e = 337, woraus sich durch Verlust einer $P(OMe)_2$-Gruppierung m/e = 244 ergibt. Es tritt demnach keine Spaltung der $P(OMe)_2$-Gruppe auf, da aus 37b keine Abspaltung eines OCD_3- bzw. CD_3-Fragments beobachtet wird. In den Massenspektren der Carbonsäuren tritt die charakteristische Decarboxylierung ein.

Sublimationsversuche mit der Carbonsäure 36, wodurch deren Decarboxylierung zu dem seit langer Zeit gesuchten in 4-Stellung unsubstituierten 1,1-Dialkoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin erreicht werden sollte, führten lediglich zu einer teilweise Zerstörung der Substanz. Am Kühlfinger der Sublimationsapparatur setzte sich ein Gemisch zahlreicher polarer Stoffe ab, aus dem keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte.

Die 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure 35 konnte wegen der sehr geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge nicht weiter untersucht werden.

Während der 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 37 bei Behandlung mit Alkalien schon bei Raumtemperatur völlig zerstört wird, läßt sich der 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 38 durch 5 %ige methanolische Kalilauge bei Siedetemperatur teilweise verseifen. Auch hierbei entstehen jedoch hochpolare Zersetzungsprodukte, die nicht identifiziert werden konnten.

Nach diesen Resultaten wäre es umso mehr wünschenswert, einen leicht zugänglichen λ^5-Phosphorin-aldehyd mit substituierten Phenoxyl-Resten am Phosphor in die Hand zu bekommen. Derartige Versuche (Kap. 3.3) sind noch nicht abgeschlossen.

5. Reaktionen mit Nucleophilen

5.1 Grignard-Reaktionen

Setzt man den Aldehyd 32 mit einer etherischen Lösung von Benzylmagnesiumchlorid um, so entsteht erwartungsgemäß das β-Phenyl-vinyl-λ^5-phosphorin 28 fast ohne Nebenprodukte (Abb. 23). Der λ^5-Phosphorinyl-benzyl-methylalkohol konnte nicht als Zwischenprodukt nachgewiesen werden.

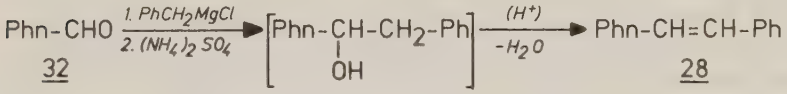


Abb. 23

Das Alken 28 kristallisiert wie die von POHL dargestellten λ^5-Phosphorinyl-alkyl-ethene[5,6] (z.B. 23) in gelben Prismen und löst sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln außer niederen Alkoholen mit grüner Fluoreszenz. Die Signale der Vinylprotonen zeigen im PMR-Spektrum ein AB-System, dessen Kopplungskonstanten auf trans-Konfiguration hinweisen.

Vergleichbar ist das Verhalten des p-Dimethylaminobenzaldehyds gegenüber Grignard-Reagenzien. SACHS et. al. erhielten daraus nach Umsetzen mit Benzylmagnesiumchlorid zwar den sekundären Alkohol, der sich jedoch leicht in das Stilben umwandelt[88,89].

Nach Umsetzung des Aldehyds 32 mit Phenylmagnesiumbromid wurde nicht der λ^5-Phosphorinyl-phenyl-methylalkohol, sondern ein Produkt isoliert, welches nicht von vornherein zu erwarten war: in allerdings minimaler Ausbeute entstand Bis-(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)--phenyl-methan 48. Den Mechanismus dieser Reaktion kann man sich so vorstellen, daß nach bekanntem Schema[11,20] (Kap. 4.1) der intermediär entstandene sekundäre Alkohol nach Protonierung dehydratisiert wird, und das resultierende Kation noch vorhandenen Alkohol am C-4 Atom elektrophil angreift (Abb. 24). Durch Abspaltung des Benzaldehyd-Kations entsteht dann das nachgewiesene λ^5-Phosphorin 48. Das Produkt ist in Lösung sehr unbeständig, sodaß es nur schwierig kristallin zu erhalten ist. Wahrscheinlich geht es unter Abspaltung eines Hydridions leicht in das Kation über, das der ursprünglich gelbgrün fluoreszierenden Lösung eine rötliche Farbe verleiht und sich weiter zersetzt.

Die Struktur von 48 ließ sich aus dem Massen- und PMR-Spektrum eindeutig bestimmen, eine Elementaranalyse konnte wegen der geringen Ausbeute jedoch nicht ausgeführt werden.

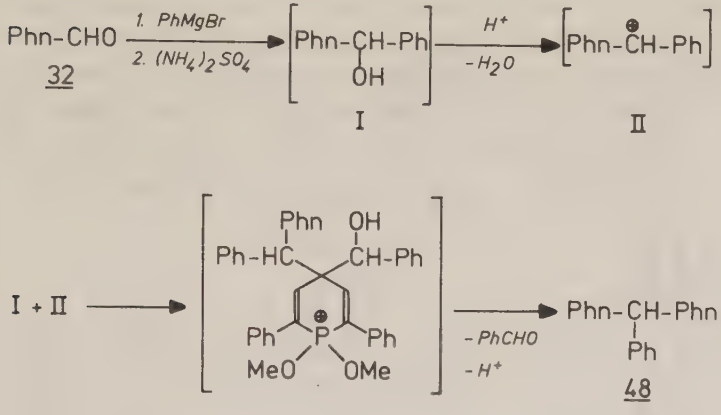


Abb. 24

An den Grignard-Reaktionen des Aldehyds 32 ist interessant, daß die C-Base an der Carbonylgruppe und nicht, wie die meisten O- und N-Basen, an einer Methylgruppe nucleophil angreift. Ein weiteres Beispiel hierfür folgt in Kapitel 5.4. Reaktionen mit Carbanionen, die mit Hydroxiden, Alkoholaten oder tertiären Aminen aus CH-aziden Verbindungen freigesetzt werden, sind aus diesem Grund für 32 ungeeignet, während der para-Dimethylaminobenzaldehyd ohne Schwierigkeiten in dieser Hinsicht zur Reaktion zu bringen ist[90-95]. Verschiedene Versuche dieser Art mit 32 führten jeweils zur Zerstörung des Moleküls. Allerdings schlug auch der Versuch von MISRA et. al. fehl, p-Dimethylaminobenzaldehyd in einer gekreuzten CANNIZZARO-Reaktion mit Formaldehyd in 50 %iger methanolischer Kalilauge umzusetzen[96].

5.2 Reaktion mit Bromid

Einige Beobachtungen, nach denen 1,1-Dialkoxy-λ^5-phosphorine durch Halogenide (besonders Br^- und J^-) zersetzt werden, wobei in einigen Fällen[8] die Produkte identifiziert werden konnten, führten zu der Frage, zu welchem Produkt der Aldehyd 32 mit Halogenid reagiert.

Läßt man 32 über Nacht in Aceton mit Lithiumbromid rühren, so erhält man eine feinkristalline blaßgelbe Substanz, die unter Grünfärbung in polaren Lösungsmitteln wie Methanol und DMSO, jedoch nicht oder nur wenig in Wasser, Acetonitril, Aceton, Ether und weniger polaren Lösungsmitteln löslich ist. Durch den Phasentransfer-Katalysator Tetrabutylammoniumbromid läßt sich die Substanz auch in Chloroform lösen, indem ihre Suspension in Chloroform mit einer wässrigen Lösung von Tetrabutylammoniumbromid intensiv gemischt wird. Hierbei erfolgt offensichtlich ein Austausch des Lithium-Kations gegen das Tetrabutylammoniumion.

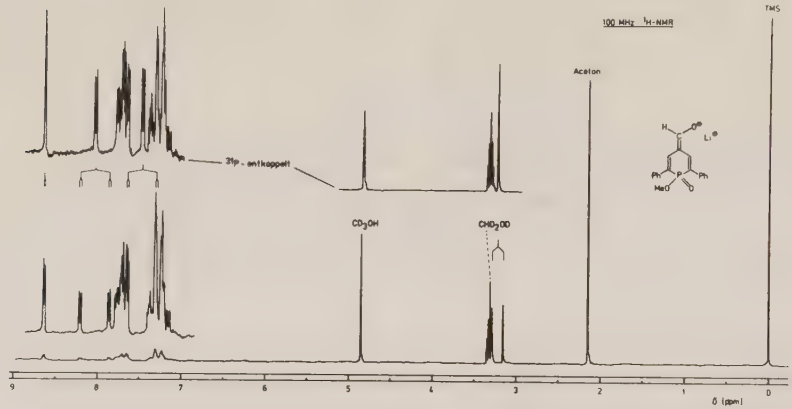
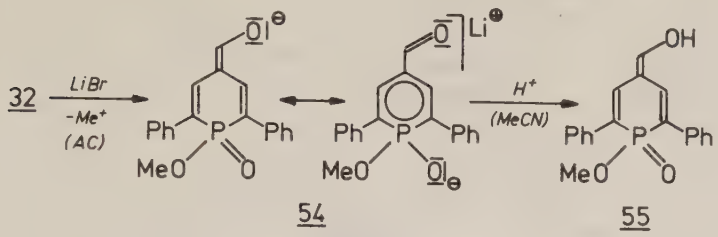


Abb. 25

Das IR-Spektrum zeigt die Banden der P=O und POMe Bindungen, wonach auf eine 1-Methoxy-1-oxo-phosphacyclohexadien-Struktur geschlossen werden kann. Das Massenspektrum liefert wegen der schwierigen Aufnahmebedingungen kaum eine verwertbare Information. Dagegen ist aus dem PMR-Spektrum (Abb. 25) klar zu entnehmen, daß nur noch eine Methylgruppe an die PO_2-Gruppierung gebunden ist und H-3,5 chemisch unterschiedliche Umgebungen haben (ABX-System). Die Rotation um die Bindung zwischen C-4 und CHO muß demnach sehr stark gehindert sein, bzw. durch eine Doppelbindung repräsentiert werden.

Die ermittelten Daten lassen auf die Struktur 54 schließen (Abb. 26), deren Bildung sich durch Abspaltung eines Methylkations aus 32 erklären läßt. In Lösung liegt 54 wahrscheinlich als mesomer stabilisiertes

Anion bei einer Solvatation des Lithium-Kations vor, während in der festen Substanz eine mehr kovalente Li-O-Bindung gegeben sein dürfte. Es bleibt allerdings offen, an welchem Sauerstoffatom das Lithium lokalisiert ist. Im folgenden wird 54 einfachheitshalber als Li-enolat dargestellt.



54 55

Abb. 26

Der Elektronenreichtum des Moleküls sollte nach einer Theorie von LETCHER und VAN WAZER[97] eine Tieffeldverschiebung der ^{31}P-Kernresonanz gegenüber neutralen 1-Methoxy-1-oxo-phosphacyclohexadienen bewirken, die auch beobachtet wird.

Die Entfernung des Lösungsmittels aus der festen Substanz 54 erweist sich als sehr schwierig, sodaß im IR- und PMR-Spektrum auch die Banden bzw. Signale des Acetons zu beobachten sind.

Nach Zusatz von Eisessig oder Trifluoressigsäure geht 54 unter Entfärbung u. a. in Chloroform und Acetonitril in Lösung. Dabei entsteht wahrscheinlich das Enol 55, welches nach Anreiben mit Ether auch kristallin erhalten werden kann. Den wichtigsten Hinweis auf die Struktur von 55 liefert das Massenspektrum, das den Molekülionenpeak enthält und eine plausible Zerfallsreihe aufweist. Die Signale der Protonen der CHOH-Gruppierung sind im PMR-Spektrum unglücklicherweise nicht zu beobachten, doch bilden auch hier die 3,5-Protonen ein ABX-System. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt eine für ein 1-Methoxy-1-oxo-phosphacyclohexadien-System normale chemische Verschiebung.

Untersuchungen zur endgültigen Strukturbestimmung von 54 und 55 sind noch nicht abgeschlossen.

Die Methylierung von 54 mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat[98] in DMOE führt nach einer abgewandelten Vorschrift von DIEM, BUROW und FRY[99] zu dem Phosphorin-aldehyd 32 zurück (Abb. 27). Am Enolat-Sauerstoff findet keine Alkylierung statt, die zu dem Enolether 56 geführt hätte. Auch eine C-Methylierung wird nicht beobachtet.

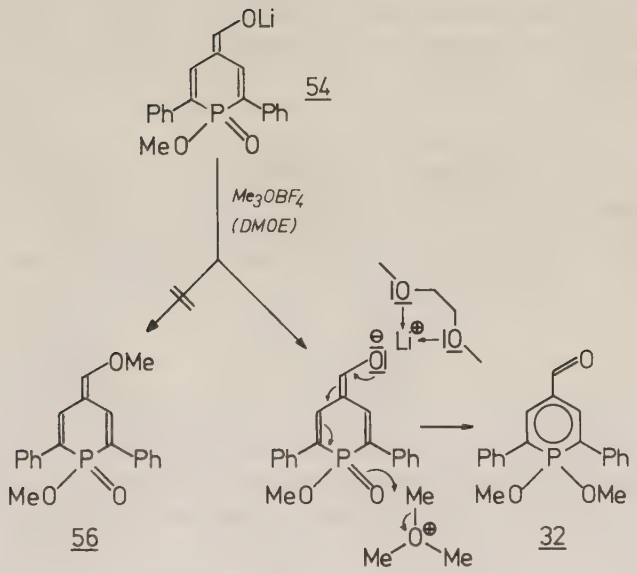


Abb. 27

5.3 Reaktionen mit primären Aminen

Bereits POHL hat einige Derivate des Aldehyds 32 dargestellt, indem er diesen mit Stickstoffbasen umsetzte. So erhielt er das Oxim (72 % Ausbeute)[4], das Tosylhydrazon (76 %)[4] und das 2,4-Dinitrophenylhydrazon[32], letzteres allerdings in schlechter Ausbeute. Diese Reaktionen erfolgen nach dem Mechanismus der nucleophilen Addition an die Carbonylgruppe mit anschließender Dehydratisierung.

Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt 32 gegenüber primären aliphatischen und aromatischen Aminen. Hierbei erhält man nicht die erwarteten Imine 44, sondern die sekundären Enamine 57, 58 und 59 (Abb. 28). Wahrscheinlich reagieren die eingesetzten Amine in der Weise, daß sie sich zuerst an die CO-Doppelbindung addieren und dann eine Methylgruppe durch ein zweites Amin-Molekül abgespalten wird. Somit erfolgt anstelle einer 1,2-Eliminierung von H_2O formal eine 1,6-Eliminierung von MeOH.

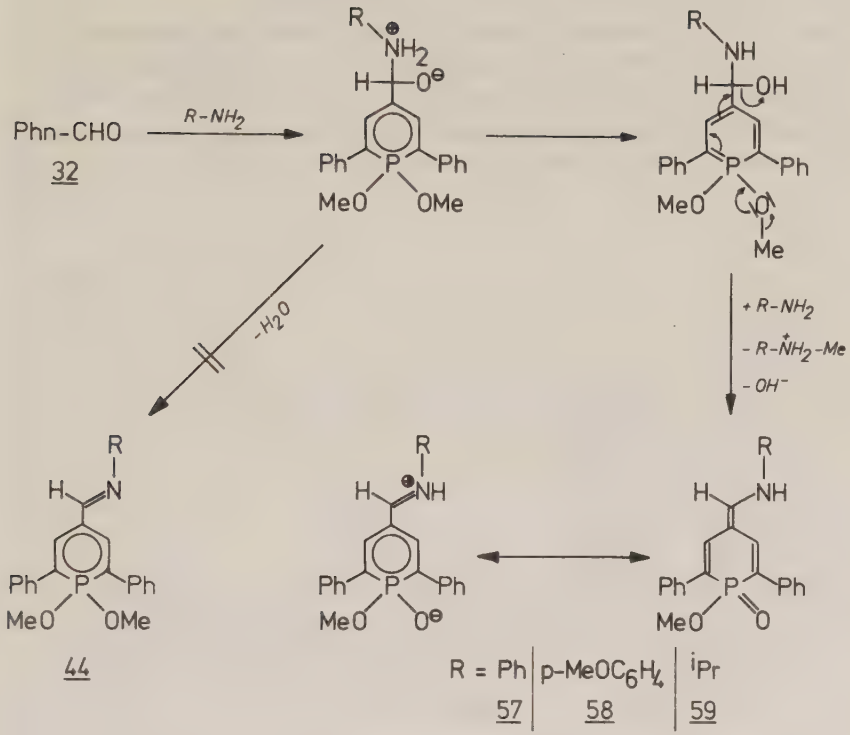


Abb. 28

Der p-Dimethylaminobenzaldehyd bildet mit Anilin glatt die Schiffsche Base[100], während der 2,4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd schon zu basisch ist, um mit Stickstoffbasen zu reagieren. Sein Oxim und Phenylhydrazon konnten von SACHS und APPENZELLER nicht dargestellt werden[101].

Nach Ergebnissen von BÖHME und WEISEL[102] entstehen durch Kondensation des 1-Chlor-1-nitro-propan-2-on mit aromatischen Aminen ebenfalls nicht die entsprechenden Imine, sondern wie im Fall des Phosphorin-aldehyds 32 die Enamine: als Produkte wurden die 2-Arylamino-1-chlor-1-nitro-prop-1-ene isoliert.

Die Enamine 57, 58 und 59 bilden feine hell- bis dunkelgelbe Kristalle, die gut in Chloroform und Methanol, weniger in Aceton und schlecht in unpolaren Lösungsmitteln sowie Wasser löslich sind.

Die IR-Spektren zeigen bei 34oo cm^{-1} schwache Banden der NH-Valenzschwingung. Bei 163o cm^{-1} erscheinen die C=C Valenzschwingungen, bei 1175 bis 115o cm^{-1} die P=O Banden und bei 1o3o cm^{-1} die P-O-Me Banden. In den Massenspektren treten die Molekülionenpeaks jeweils als Basepeak auf. Nennenswerte Fragmentierungen sind nicht zu beobachten.

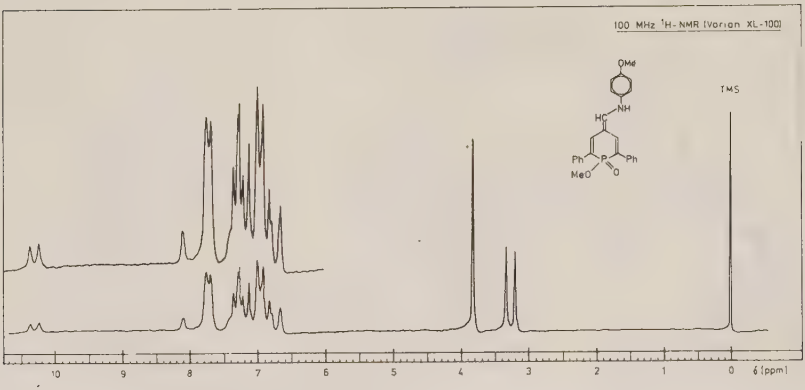


Abb. 29

In den PMR-Spektren (Abb. 29 zeigt das PMR-Spektrum von 58) sind die Signale sämtlicher Protonen mehr oder weniger gut zu erkennen. Die NMR-Daten der in allen drei Enaminen vorhandenen Protonen sowie die der Phosphoratome sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

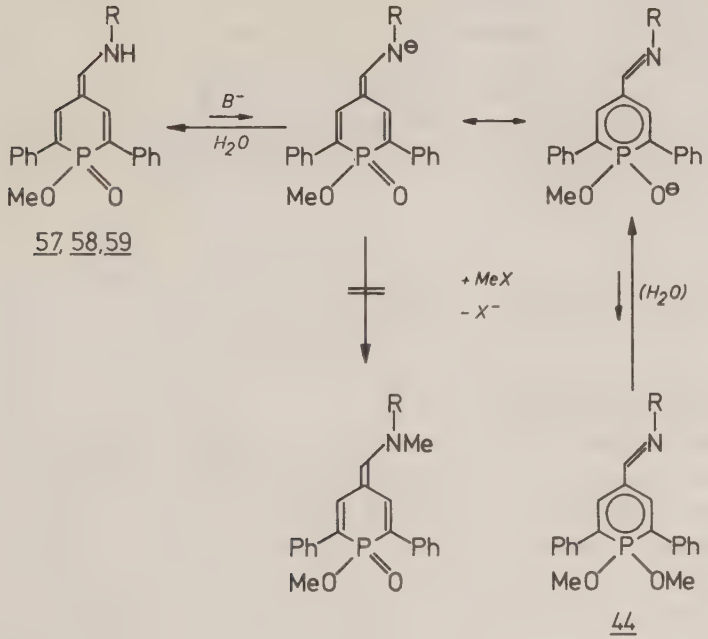
Die große Tieffeldverschiebung des NH-Protons in 57 und 58 fällt ebenso auf wie die Hochfeldverschiebung des gleichen Protons in 59, dessen Signal stark verbreitert ist. Die Zuordnung dieser Signale wurde durch Austauschexperimente mit D_2O bewiesen. Durch die lokalisierte exocyclische Doppelbindung in 4-Stellung sind H-3 und H-5 nicht equivalent und rufen daher ein ABX-System hervor. Eine genaue Zuordnung der Signale von H-3 bzw. H-5 ist nicht ohne weiteres möglich.

Die chemische Verschiebung des Phosphors ist für Phosphacyclohexadiene typisch.

Tabelle 4

Protonen	57 δ (ppm)	57 J (Hz)	58 δ (ppm)	58 J (Hz)	59 δ (ppm)	59 J (Hz)
POMe	3.27 (d)	12.9*	3.25 (d)	13.0*	3.23 (d)	12.5*
=CH-NH-	6.80 (d)	13.2	6.72 (d)	13.0	6.71 (s)	(s. Anm.)
H-3/5	6.85 / 7.90 (ABX)	38* / 2.5	6.84 / 7.91 (d)	38* (s. Anm.)	6.93 / 7.41 (ABX)	34* / 2.6
=CH-NH-	10.13 (d)	13.2	10.30 (d)	13.0	1.96 (s)	
H_{Ph}	6.9-7.8		7.0-7.7		7.1-7.8	
Phosphor	33		33		32	

Anmerkung: In 58 ist die Kopplung zwischen H-3 und H-5 nicht aufgelöst, in 59 die Kopplung zwischen den Protonen der =CH-NH- Gruppe. Protonen-Phosphor-Kopplungen sind mit * gekennzeichnet.



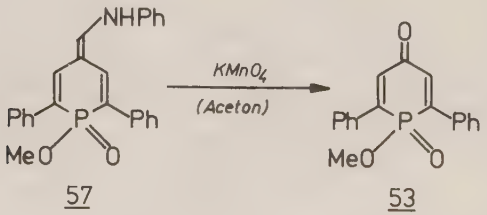
57, 58, 59

44

Abb. 30

Nach Ergebnissen von HETTCHE[103], SCHÄFER[104] und LÜCKOFF[21] sollte man erwarten, daß sich die Enamine 57, 58 und 59 mit Trialkyloxoniumsalzen[105] und N,N-Diisopropylethylamin oder DMSO-Base und Dimethylsulfat entweder zu den entsprechenden Iminen 44 oder zu den tertiären Enaminen alkylieren lassen (Abb. 30). Derartige Versuche schlugen allerdings fehl, das Ausgangsmaterial konnte jeweils vollständig wiedergewonnen werden.
Für dieses Verhalten gibt es meines Erachtens zwei Erklärungen.
Zum einen kann die Delokalisierung des Anions, das durch Deprotonierung von 57-59 entstehen sollte, eine Alkylierung erschweren oder sogar verhindern. Zweitens wäre es denkbar, daß das Gleichgewicht zwischen dem Enamin und dem Imin 44 mit dem Anion als Zwischenstufe, beeinflußt durch das zur Aufarbeitung unerläßliche Wasser, weitestgehend auf der Seite des Enamins liegt.

Oxidiert man 57 in Aceton mit Kaliumpermanganat, so entsteht unter Spaltung der exocyclischen C=C Doppelbindung das Phosphacyclohexadienon 53 (Abb. 31, vergl. Abb. 22) mit einem Umsatz von ca. 50 % ohne nennenswerten Anfall von Nebenprodukten.



57 53

Abb. 31

5.4 WITTIG-Reaktionen

Die formale Umwandlung der C=O Doppelbindung in eine C=C Doppelbindung, realisiert durch Reaktion eines Aldehyds oder Ketons mit einem Phosphor-Kohlenstoff-Ylid[106,107] (Abb. 32), gewinnt zunehmend an Bedeutung[108], auch in technischer Hinsicht[109].

MÄRKL konnte zeigen, daß auch der Arsabenzaldehyd WITTIG-Reaktionen eingeht[110].

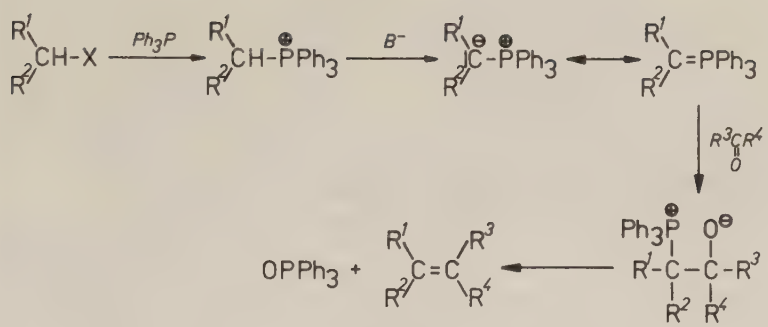


Abb. 32

Hinsichtlich meiner Aufgabenstellung ist es prinzipiell denkbar, in beiden Komponenten der WITTIG-Reaktion λ^5-Phosphorin-Derivate einzusetzen. Aus dem λ^5-Phosphorinyl-carbeniumion 19 sollte man die Ylid-Komponente erhalten können (in der Literatur gibt es einige Beispiele für die Darstellung von Phosphoniumsalzen und (hieraus) Phosphanalkylenen ausgehend von Carbeniumsalzen[111,112]) und als Carbonylkomponente steht der Phosphorinaldehyd 32 zur Verfügung. Mit diesen beiden Phosphorin-Bausteinen sind die in Abb. 33 dargestellten Kombinationsmöglichkeiten denkbar.

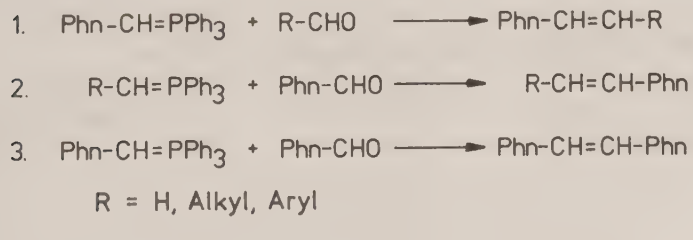


Abb. 33

5.4.1 Darstellung und Eigenschaften des (1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-methylen-)-triphenyl-phosphans

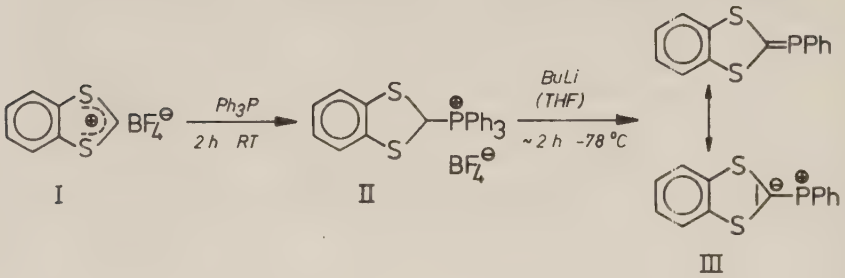


Abb. 34

Nachdem es möglich ist, aus dem 1,3-Benzo-dithiolylium-tetrafluoroborat (I), welches hinsichtlich der Delokalisation der positiven Ladung dem λ^5-Phosphorinyl-carbeniumsalz 19 vergleichbar ist, das Phosphoniumsalz (II) und hieraus das Ylid (III) zu erhalten[112] (Abb. 34), sollte auch die Darstellung des (λ^5-Phosphorinyl-methylen-)-triphenyl-phosphans 46 aus dem λ^5-Phosphorinyl-carbeniumsalz 19 über das (λ^5-Phosphorinyl-methyl-)-triphenyl-phosphoniumsalz 45 gelingen.

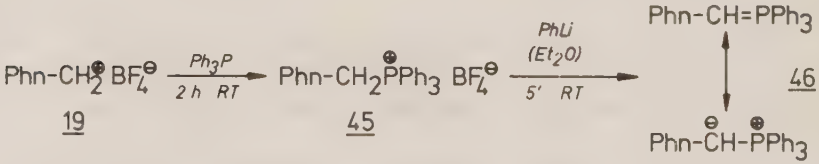
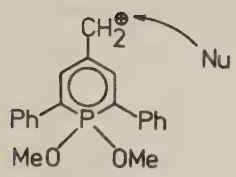
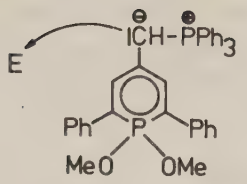


Abb. 35

In beiden Yliden (III und 46) ist eine Delokalisation der negativen Ladung nur schlecht möglich. In 46, dessen Darstellung aus 45 mit Phenyl-lithium[113,114] ohne Schwierigkeiten gelingt (Abb. 35), bedeutet die Negativierung eine "Umfunktionierung" der Reaktivität. Während λ^5-Phosphorinyl-carbeniumsalze nucleophil angegriffen werden[11,12], weist 46 selbst nucleophile Eigenschaften auf (Abb. 36).



19



46

Abb. 36

Das ^{31}P-NMR-Spektrum von 46 (in Diethylether, worin das Ylid einige Stunden beständig ist) zeigt erwartungsgemäß zwei Signale. Der Phosphorkern des Phosphorinrings weist eine chemische Verschiebung auf (66.9 ppm), die für 1,1-Dialkoxy-λ^5-phosphorine typisch ist. Die Bereiche, in denen die Ph_3P-Phosphoratome des Phosphoniumsalzes 45 und des Ylids 46 absorbieren (19.4 und 7.5 ppm), entsprechen den in der Literatur[115,116] angegebenen Werten für diese Verbindungsklassen (Tabelle 5).

Tabelle 5

$Ph_3\overset{+}{P}-R$	δ_P (ppm)	$Ph_3P=R'$	δ_P (ppm)
-Me	22.6	$=CH_2$	2o.3
-Et	26.2, 25.5	=CHMe	14.6, 15.o
		=CHEt	1o...12
$-CHMe_2$	31.3	$=CMe_2$	11.3, 9.8
$-CH_2-CH=CH_2$	2o.8	$=CH-CH=CH_2$	1o.7
$-CH(CH_2)_2$	28.5	$=C(CH_2)_2$	16.7
$-CH(CH_2)_3$	24.2	$=C(CH_2)_3$	16.5
		$=C(CH_2)_4$	4.8
			-4.4
$-CH_2OH$	17.7		
$-CH_2COMe$	2o.1	=CHCOMe	14.6
$-CH_2COOMe$	21.o	=CHCOOMe	17.6, 17.8
$-CH_2COPh$	22.2	=CHCOPh	16.8
$-CH_2C_6H_4NO_2$(p)	24.o		
$-CH_2Ph$	23.5, 23.2	=CHPh	7.o

46 reagiert mit aromatischen Aldehyden (1. Kombinationsmöglichkeit in Abb. 33) in befriedigenden Ausbeuten zu den substituierten 4-Phosphastilbenen 29 und 30 (Abb. 37), die in gelben (29) bzw. roten (30) Kristallen zu erhalten sind.

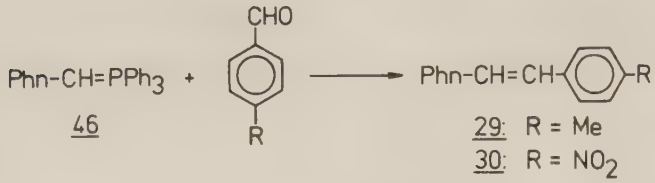


Abb. 37

Aus den PMR-Spektren ist zu entnehmen, daß beide Alkene in trans-Formation vorliegen.

Die zunächst aufgrund eines push-pull Charakters (Abb. 38) vermutete Solvatochromie-Eigenschaft[117,118] von 30 ist nur gering ausgebildet (Tabelle 6).

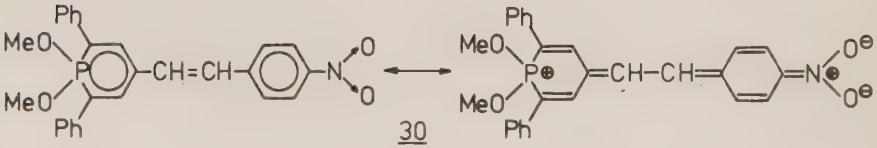


Abb. 38

Tabelle 6

LM	λ^1_{max}(nm)	ε	λ^2_{max}(nm)	ε
MeOH	47o (sh)	167oo	431	18o7o
AC	482	2271o	44o	2262o
THF	482	2348o	444	237oo
CH	485 (sh)	16ooo	43o	2775o

5.4.2 Reaktion von 32 mit Alkylenphosphanen

32 ist als Carbonylkomponente für die WITTIG-Reaktion wegen seiner hohen Elektronendichte nicht sehr gut geeignet.
Als 2. Kombinationsmöglichkeit in Abb. 33 gelingt trotzdem die Reaktion mit (4-Nitro-benzyliden-)-triphenyl-phosphan[119] zu dem bereits auf anderem Wege (5.4.1) dargestellten Stilben 3o (Abb. 39), wenn auch mit sehr geringer Ausbeute.

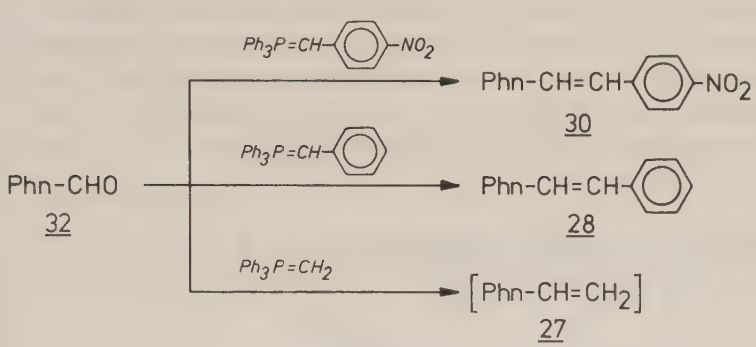


Abb. 39

In befriedigender Ausbeute läßt sich das β-Phenyl-vinyl-λ^5-phosphorin 28 aus 32 und (Phenyl-methylen-)-triphenyl-phosphan gewinnen. 28 ist bereits als Produkt einer Grignard-Reaktion von 32 bekannt (5.1).

Das 4-Vinyl-λ^5-phosphorin 27 läßt sich, offensichtlich wegen zu großer Unbeständigkeit, nicht darstellen. Versuche in dieser Richtung erbrachten zwar geringe Mengen einer unpolaren gelbgrün fluoreszierenden Substanz, die jedoch weder kristallisiert noch identifiziert werden konnte. Daneben entstehen noch mehrere mehr oder weniger polare Verbindungen, deren Auftrennung mittels PDC nur schlecht gelingt.

5.4.3 Darstellung und Eigenschaften des 1,2-Bis-(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-ethens

Die dritte Kombinationsmöglichkeit in Abb. 33 führt in ebenfalls befriedigender Ausbeute zu dem substituierten 4,4'-Diphosphastilben 49, das in orange- bis ziegelroten Prismen kristallisiert. Damit ist es erstmals gelungen, ein zweikerniges Phosphorin-Derivat darzustellen, in welchem die Phosphorinringe durch zwei Kohlenstoffeinheiten verbunden sind.

Ein Hinweis auf die Konfiguration an der C=C Doppelbindung, den das PMR-Spektrum wegen der Equivalenz der Vinyl-Protonen nicht liefern kann, ist aus dem IR-Spektrum zu entnehmen[120]. Die out-of-plane Schwingung der Vinyl-CH-Gruppen absorbiert bei 945 cm^{-1}. Die gleiche Bande ist in den IR-Spektren sämtlicher bisher bekannter Alkenyl-λ^5-phoshorine zu finden, deren trans-Konfiguration durch die entsprechenden Kopplungskonstanten in ihren PMR-Spektren gesichert ist.

Die Reduktion von 49 mit Natriumboranat nach Protonierung mit Trifluoressigsäure führt, neben einer Reihe nicht identifizierter polarerer Substanzen, zu dem 4-Methyl-λ^5-phosphorin 13 und zu einem λ^5-Phosphorin mit der Massenzahl 660 (Abb. 41). Letzterem wird nach der Zerfallsreihe im Massenspektrum (Abb. 4o) unter Vorbehalt die Struktur des 1,3-Bis-(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-propans 52 zugeordnet.

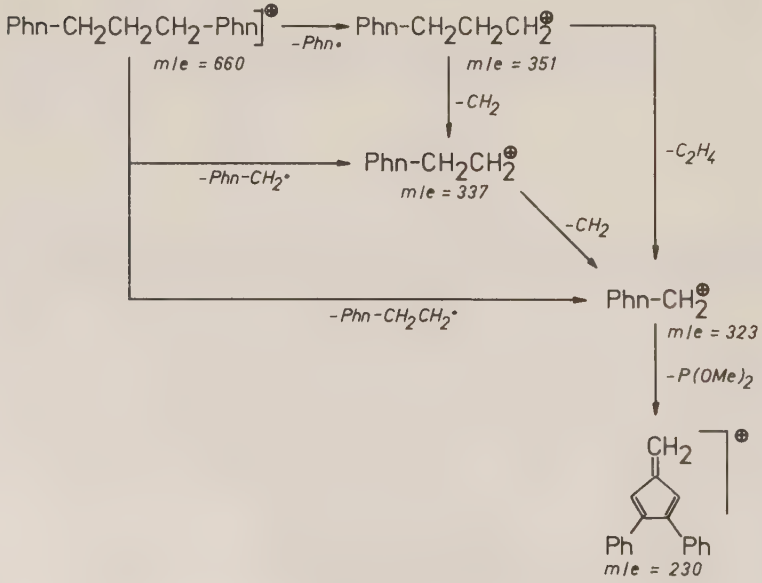


Abb. 4o

Eine ähnliche Zerfallsreihe weist nach POLYAKOVA et. al. das 1,3-Diphenylpropan im Massenspektrum auf[121].

Eine "normale" Reduktion der Doppelbindung zum Bis-λ^5-phosphorinyl-ethan 51 findet unter diesen Bedingungen nicht statt. Ich möchte darauf verzichten, einen Mechanismus für diese Reaktion zu postulieren, weil zu wenig Anhaltspunkte gegeben sind. Es besteht auch die Frage, ob 49 einfach oder mehrfach und im Ring oder an der Doppelbindung protoniert wird. Ein Zwischenprodukt könnte das Bis-λ^5-phosphorinyl-carbeniumion 5o sein, ein weiteres das bekannte λ^5-Phosphorinyl-carbeniumion 19. Beide können auf vielfältige Art und Weise Folgereaktionen eingehen. Das letztere Kation 19 dürfte unter anderem zu dem isolierten 4-Methyl-λ^5-phosphorin 13 reduziert werden.

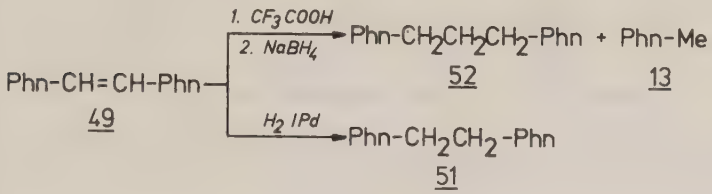


Abb. 41

Die Reduktion mit Wasserstoff unter Normaldruck an Palladium-Mohr liefert, allerdings in minimaler Ausbeute, erwartungsgemäß das 1,2-Bis-phosphorinyl-ethan 51 (Abb. 41), welches durch sein Massenspektrum charakterisiert wird.

6. Reaktionen mit Elektrophilen

6.1 Protonierung

STÄDE[8,9] und HETTCHE[1o3] konnten zeigen, daß 1,1-heterosubstituierte 2,4,6-Triphenyl-λ^5-phosphorine mit Trifluoressigsäure in 2- und 4-Stellung des Phosphorinrings protoniert werden, was durch die PMR-Spektren nachgewiesen wurde. Durch die Aufhebung des cyclisch konjugierten 6π-Elektronensystems verschiebt sich das Absorptionsmaximum von ca. 43o nm nach ca. 33o nm um ca. 1oo nm nach kürzeren Wellenlängen.

Das UV-Spektrum des protonierten Aldehyds 32 (Abb. 42) zeigt ein Maximum bei 333 nm, das gegenüber 32 nur um 39 nm hypsochrom verschoben ist,

aber im gleichen Wellenlängenbereich liegt wie die Maxima der protonierten Triphenyl-λ^5-phosphorine. Daraus kann geschlossen werden, daß die protonierte Form von 32 eine diesen ähnliche Phosphacyclohexadien-Struktur aufweist.

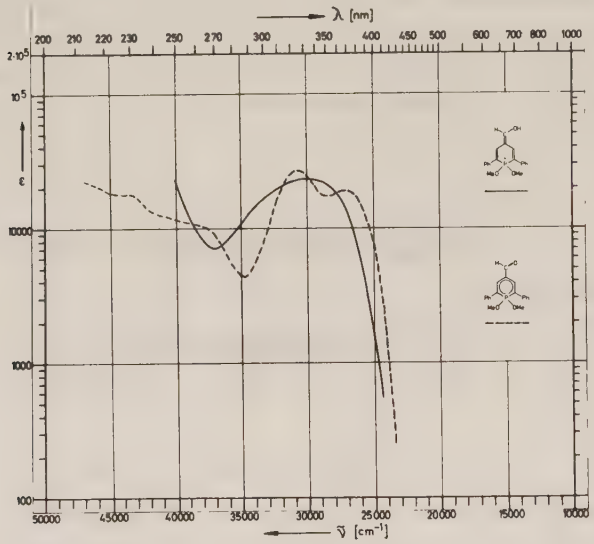


Abb. 42

Aufschluß über die Struktur der protonierten Form von 32 bringt das PMR-Spektrum (Abb. 43 und 44). Das Dublett der 3,5-Protonen spaltet zu einem ABX-System auf, H-3 und H-5 haben also verschiedene chemische Umgebungen, was auf einen verstärkten Doppelbindungscharakter zwischen C-4 und C=O (Abb. 45) hindeutet.

Diese Ergebnisse lassen sich am besten erklären, wenn eine Protonierung am Carbonyl-Sauerstoffatom angenommen wird, denn im Fall einer Ringprotonierung müßte H-3 und/oder H-5 mit dem hinzugekommenen Proton koppeln. Die Grenzstruktur c macht die Ursache der Nichtequivalenz von H-3 und H-5 besonders deutlich.

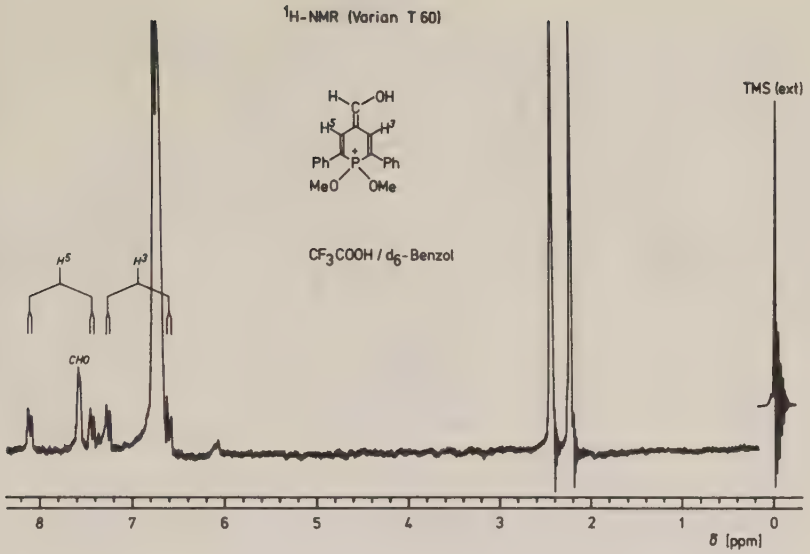

^{1}H-NMR (Varian T 60)
TMS (ext)
CF_3COOH / d_6-Benzol
CHO
8
7
6
5
4
3
2
1
0
δ [ppm]

Abb. 43

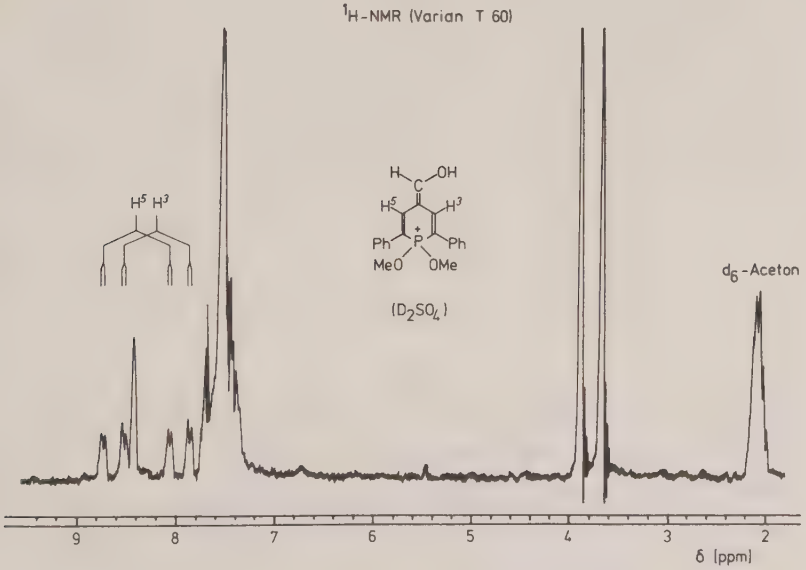

^{1}H-NMR (Varian T 60)
d_6-Aceton
(D_2SO_4)
9
8
7
6
5
4
3
2
δ [ppm]

Abb. 44

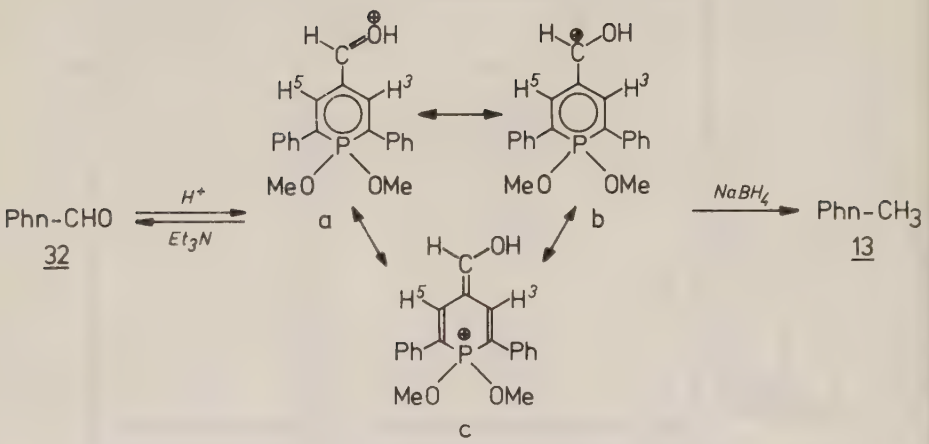


Abb. 45

Protoniert man 32 mit Schwefelsäure oder Trifluoressigsäure in Aceton, so ergeben sich für beide Säuren fast gleiche PMR-Spektren (Tabelle 7). In Benzol als Lösungsmittel erfolgt die bekannte Hochfeldverschiebung ("ASIS")[122] (Abb. 43), die Signale des einen meta-Protons, wahrscheinlich H-3, werden jedoch weiter hochfeldverschoben als die des anderen, während der Wert der Hochfeldverschiebung des CHO-Protons zwischen beiden liegt. Bei Protonierung in Chloroform ergibt sich für -vermutlich- H-3 eine Hochfeldverschiebung von o.3 ppm gegenüber Aceton. Dieses Verhalten kann mit einer Solvatation des protonierten Carbonyl-Sauerstoffatoms durch Aceton erklärt werden, welchem H-3 direkt benachbart ist.

Die gleiche Deutung erhält man aus Ergebnissen von WASYLISHEN et. al.[48], wonach die aromatic solvent induced shift eines Protons umso größer wird, je stärker es entschirmt ist.

Insgesamt erfolgt mit sinkender Polarität des Lösungsmittels eine steigende Verschiebungsdifferenz zwischen H-3 und H-5, was auch mit einer stärkeren Protonierung zusammenhängen kann.

Eine endgültige Zuordnung der Signale für H-3 und H-5 sollte durch Messung des Nuclear Overhauser Effects[123-125] möglich sein, doch konnte nach derartigen Versuchen wegen der geringen Verschiebungsdifferenz zwischen CHO, H-3 und H-5 keine eindeutige Aussage getroffen werden.

Tabelle 7

LM	HX	δ_{H-3}	δ_{H-5}	$\Delta\delta$	δ_{CHO}	$\delta(H_{Ph})$	δ_{POMe}	$J_{P-H}^{3,5}$	$J_{H-3,5}$
d_6-AC	-	8.4o		-	9.6o	7.1-7.7	3.6o	38	-
d_6-AC	H_2SO_4	8.3o	8.45	o.15	8.55	7.2-7.7	3.8o	41	2
d_6-AC	CF_3COOH	8.2	8.5	o.3	8.6	7.3-7.7	3.7o	4o	2
d_6-BZL	CF_3COOH	6.9	7.8	o.9	7.5	6.6-7.o	2.35	4o	2
$CDCl_3$	CF_3COOH	7.91	8.53	o.62	8.15	7.4-7.7	3.8o	4o	2

Konzentrationen: 32 = o.18 M; H_2SO_4 = 3o %; CF_3COOH = 5o %.
Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz.
Zuordnung der Signale für H-3 und H-5 unter Vorbehalt.

Die Signale der Methoxy-Protonen sind wie bei STÄDE um o.2 ppm nach tieferem Feld verschoben. Ein Signal des OH-Protons wird nicht beobachtet. Protonierung mit deuterierten Säuren bringt keine Änderung der Spektren.

Die protonierte Form von 32 ist einige Tage in Lösung beständig. Nach Zugabe eines tertiären Amins erscheint wieder die blaue Fluoreszenz und das PMR-Spektrum von 32. Durch Natriumboranat läßt sich der protonierte Aldehyd in ca. 5o %iger Ausbeute zum 4-Methyl-λ^5-phosphorin 13 reduzieren. Eine Decarbonylierung, die von verschiedenen Autoren untersucht wurde[126], findet unter den beschriebenen Protonierungsbedingungen an 32 nicht statt.

6.2 Diazotierung

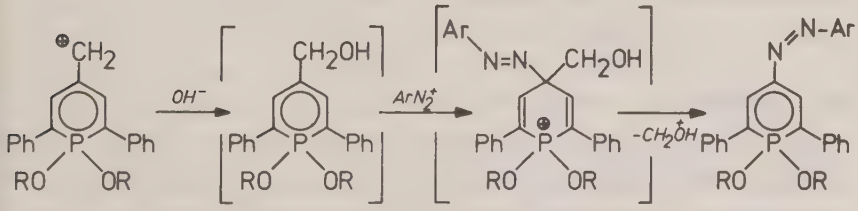


Abb. 46

Bereits SCHÄFER[104] gelang die elektrophile Substitution einer elektrofugen Gruppe in 4-Stellung des λ^5-Phosphorinrings durch Aryldiazoniumionen (Abb. 46). Als Abgangsgruppe dient dabei das Formaldehyd-Kation, das durch Addition einer Hydroxylgruppe an die Methylengruppe des λ^5-Phosphorinyl-carbeniumsalzes vorgebildet wird.

Auch die Formylgruppe in 32 läßt sich durch Aryldiazoniumionen substituieren, allerdings mit sehr geringen Ausbeuten. So konnte ich aus 32 und 4-Methoxy-phenyl-diazonium-tetrafluoroborat fast ohne Nebenprodukte 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl-azo-)-λ^5-phosphorin 41 erhalten (Abb. 47).

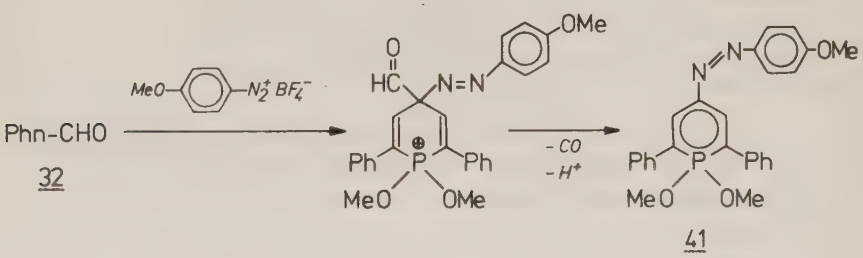


Abb. 47

Der Umsatz betrug nach 24 Stunden laut DC-Analyse ca. 40 %, jedoch konnten wegen der schlechten Kristallisationseigenschaften nur 10 % Produkt isoliert werden. Nach der spektroskopischen Untersuchung erwies sich 41 mit dem von SCHÄFER dargestellten Azophosphorin als identisch.

Die hier beschriebene Reaktion findet in der Diazotierung der 4-(N,N-Dimethylamino-)-benzoesäure ihre Parallele. SCHARWIN und KALIANOV[127] beobachteten, daß diese mit Aryldiazoniumsalzen in alkalischer Lösung unter Decarboxylierung zu den 4-(N,N-Dimethylamino-)-arylazo-benzolen reagiert.

6.3 Nitrierung

Einige Autoren beschreiben die Decarbonylierung von Aldehyden durch Einwirkung von Salpetersäure[128]. Dabei zeigt es sich, daß die Elektronendichte an C-1 in Anisaldehyd nicht hoch genug für eine Substi-

tution der Carbonylgruppe gegen die Nitrogruppe ist. Erst bei aromatischen Aldehyden mit mehreren Alkoxy- und/oder Hydroxyl-Substituenten, z.B. Vanillin-methylether und Myristicinaldehyd, gelingt diese Substitution[129]. Auch p-Dimethylaminobenzaldehyd läßt sich unter verschiedenen Bedingungen nicht unter Ersatz der Formylgruppe nitrieren, sondern ergibt ausschließlich 4-Dimethylamino-3-nitro-benzaldehyd[13a-132].

Als erstes Nitro-Derivat eines λ^5-Phosphorins erhielt ich so 1,1-Dimethoxy-4-nitro-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 42, indem ich die Lösung von 32 in Aceton mit konzentrierter Salpetersäure versetzte (Abb. 48). Diese Reaktion überrascht besonders deshalb, weil dem Angriff des Nitronium-Kations an C-4 gegenüber der Protonierung an der C=O Gruppe im Endeffekt der Vorzug gegeben wird und das Doppelbindungssystem des Phosphorinrings erhalten bleibt.

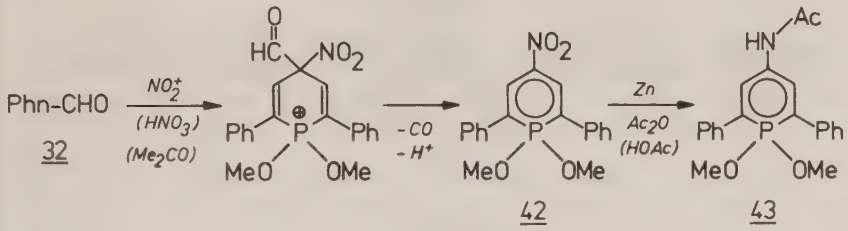


Abb. 48

Dem elektrophilen Angriff des Nitroniumions schließt sich die Abspaltung von Kohlenmonoxid und eines Protons an, wonach das delokalisierte 6π-Elektronensystem zurückgebildet wird.

42 ist in fester Form und in Lösung gelb und zeigt im Gegensatz zu den meisten 1,1-heterosubstituierten λ^5-Phosphorinen keine Fluoreszenz. Die chemische Verschiebung der Protonen in 3- und 5-Stellung des Phosphorinrings ist mit 8.85 ppm eine der größten Tieffeldverschiebungen, die an diesem System beobachtet wurden. Im Massenspektrum wird die für Nitro-Verbindungen charakteristische O•-, NO•- und NO_2•-Abspaltung beobachtet. Auch das IR-Spektrum beweist das Vorhandensein einer Nitro-Gruppe durch die Banden bei 157o und 135o cm^{-1}.

Analog der Reduktion der Arylazo-λ^5-phosphorine läßt sich auch 42 mit Zink in Eisessig und Acetanhydrid fast quantitativ zu dem bereits

bekannten 4-Acetamino-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 43 reduzieren[21,22] (Abb. 48). Das Produkt ließ sich anhand seines Massenspektrums identifizieren.

6.4 Tricarbonylchrom-Komplex

Im Rahmen seiner Untersuchungen über Metallcarbonyl-Komplexe von λ^5-Phosphorinen[21,23] hat LÜCKOFF auch den Tricarbonylchrom-Komplex 40 von 32 dargestellt[133] (Abb. 49). Dieser erwies sich als wesentlich unbeständiger als die entsprechenden Komplexe von λ^5-Phosphorinen mit aliphatischen oder aromatischen Substituenten in 4-Stellung und konnte deshalb nicht rein isoliert werden. Die Struktur von 40 konnte jedoch anhand des Massenspektrums und IR-Spektrums bewiesen werden.

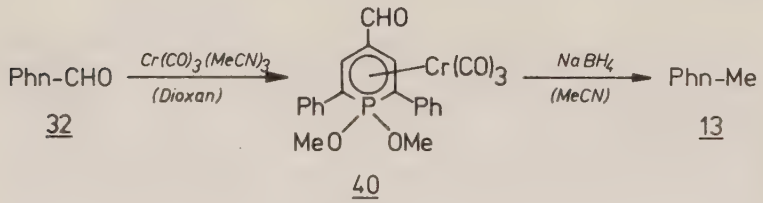


Abb. 49

In einem anderen Teil dieser Arbeit habe ich über die Reduktion von 32 u.a. mit Natrimboranat berichtet (4.1), wodurch nur Spuren eines Reduktionsproduktes erhalten werden konnten. Die Reduktion des Tricarbonylchrom-Komplexes von 32 mit Natriumboranat in Acetonitril führt dagegen quantitativ zum 4-Methyl-λ^5-phosphorin 13 (Abb. 49).
Die leichtere Reduzierbarkeit von 40 gegenüber 32 ist dadurch zu erklären, daß der Elektronenreichtum der Carbonylgruppe und des Phosphorinrings in 32 durch die Wechselwirkung mit der Tricarbonylchromgruppe in 40 verringert wird. Ein nucleophiler Angriff der Hydridionen an der CHO-Gruppe wird dadurch erleichtert.

7. Zusammenfassung

Die elektronischen Eigenschaften des Phosphorin-aldehyds 32 lassen sich, wie aus Abb. 5o ersichtlich, in die Reihe der 4-substituierten Benzaldehyde einreihen.

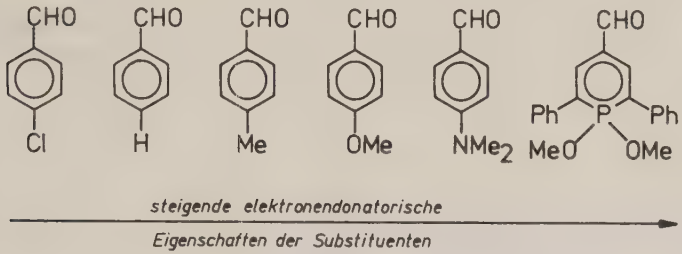


Abb. 5o

Allerdings kann hieraus nicht auf eine volle 6π-Delokalisierung über das Phosphor-Atom geschlossen werden, da es nicht direkt nachgewiesen ist, ob und inwieweit die d-Orbitale des Phosphors an der 6π-Delokalisation beteiligt sind. Auf jeden Fall handelt es sich bei dem von mir untersuchten λ^5-Phosphorin-aldehyd um eine Verbindung mit hoher Polarität, was hauptsächlich durch die physikalisch-chemischen Daten (Kap. 2) belegt wird.

Prinzipiell ist die Carbonylgruppe in 32 nucleophilen Reaktionen zugänglich, jedoch ist eine Katalyse durch starke Basen wegen der Instabilität der Phosphor-Schutzgruppen nicht möglich. Mit Grignard-Reagenzien und Alkylenphosphanen werden die bekannten Reaktionen beobachtet, wobei β-substituierte 4-Vinyl-λ^5-phosphorine entstehen. In diesem Zusammenhang gelang eine sogenannte "Umpolung" des λ^5-Phosphorinyl-(4)-carbenium-salzes 19 durch Addition von Triphenylphosphan und anschließende Deprotonierung zu dem λ^5-Phosphorinyl-methylen-triphenylphosphan 46. Aus der Reaktion von 32 mit 46 konnte das substituierte 4,4'-Diphospha-stilben 49 erhalten werden, welches sich in schlechten Ausbeuten und nicht übersichtlicher Reaktionsweise zu verschiedenen Produkten reduzieren läßt.

Reaktionen mit primären Aminen führen unter Demethylierung zu 1-Methoxy-1-oxo-4-alkyl/aryl-aminomethylen-phosphacyclohexa-2,5-dienen.

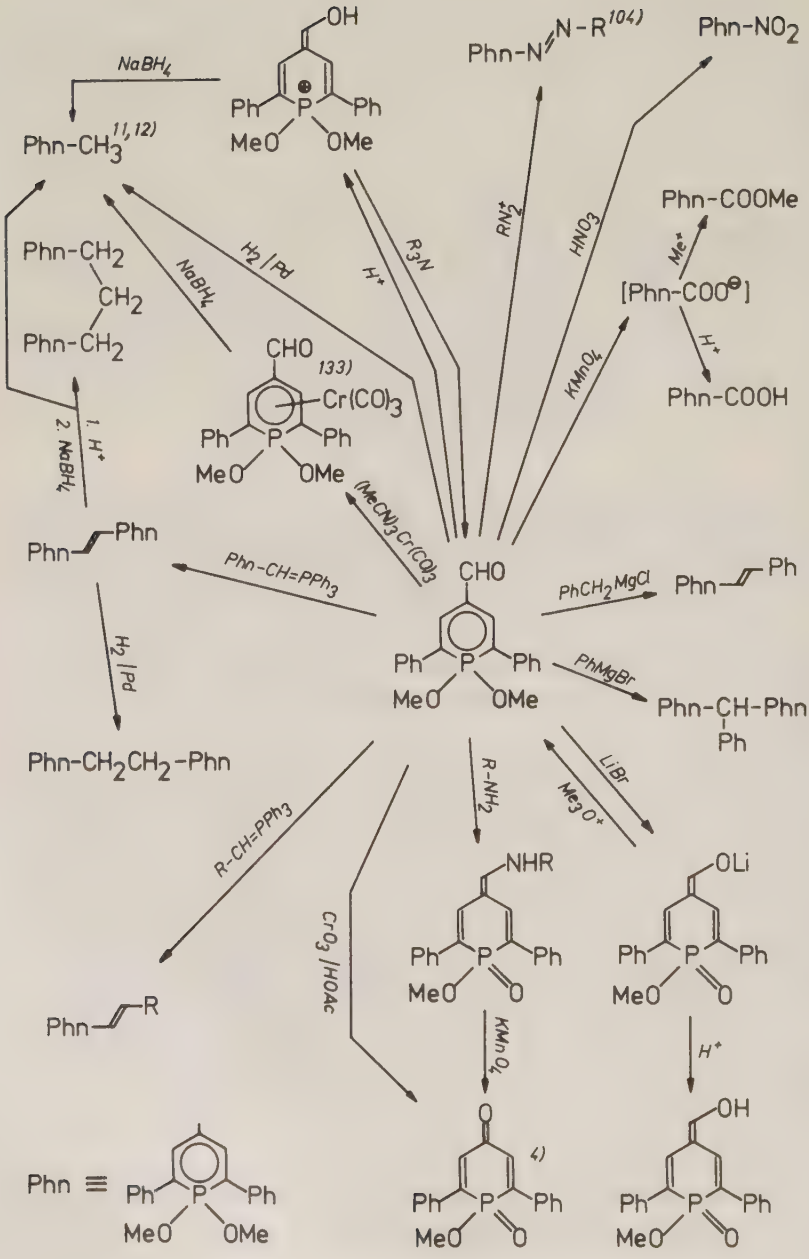

NaBH4
Phn-CH3 11,12)
OH
Ph
P
Ph
MeO
OMe
Phn-N=N-R 104)
Phn-NO2
RN2+
HNO3
R3N
H+
H2/Pd
NaBH4
Phn-CH2
CH2
Phn-CH2
CHO
133)
Cr(CO)3
Phn-COOMe
Me+
[Phn-COO⊖]
H+
Phn-COOH
KMnO4
1. H+
2. NaBH4
(MeCN)3Cr(CO)3
Phn
Phn
Phn-CH=PPh3
CHO
PhCH2MgCl
Phn
Ph
H2/Pd
PhMgBr
Phn-CH2CH2-Phn
Phn-CH-Phn
Ph
R-CH=PPh3
R-NH2
Me3O+
LiBr
NHR
OLi
CrO3/HOAc
Phn
R
KMnO4
H+
Phn ≡
4)
O

Abb. 51

Auch durch Lithiumbromid wird unter Ausbildung einer P=O Doppelbindung eine Methylgruppe abgespalten. Als Reaktionsprodukt wird die Lithiumverbindung 54 isoliert, welche zu dem Enol 55 protoniert und zum Aldehyd remethyliert werden kann.

Das von SCHÄFER erstmals entdeckte Prinzip der elektrophilen Substitution an C-4 des λ^5-Phosphorinrings wird auch an 32 verwirklicht. Diazotierung und Nitrierung führen zum 4-Arylazo- bzw. 4-Nitro-λ^5-phosphorin. Die Protonierung von 32 erfolgt am Carbonyl-Sauerstoffatom, wie anhand des UV- und NMR-Spektrums gezeigt wird.

In meiner Diplomarbeit habe ich bereits die intermolekulare Übertragung einer Methylgruppe von der $P(OMe)_2$-Gruppe auf das Anion der λ^5-Phosphorin-carbonsäure beschrieben, wodurch der λ^5-Phosphorincarbonsäuremethylester entsteht. Der Mechanismus dieser Reaktion wird durch den Einsatz von deuteriertem 32 und Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel untersucht.

Eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen von 32 zeigt Abb. 51.

EXPERIMENTELLER TEIL

8. Vorbemerkungen

Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, bestimmt und sind unkorrigiert.

Verbrennungsanalysen wurden von der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg ausgeführt (Heraeus Mikro-CHN-Verbrennungsautomat nach MONAR).

Spektroskopische Untersuchungen wurden, falls keine gegenteilige Angabe vorliegt, an folgenden Geräten durchgeführt:

IR: Beckman IR-33

UV: Beckman ACTA III

MS: Atlas CH 7 (Ionisierungsenergie: 7o eV)

^{1}H-, ^{19}F-, ^{31}P-NMR: Varian XL-1oo

^{13}C-NMR: Varian CFT-2o

Die chemischen Verschiebungen sind als δ-Werte in ppm angegeben. δ-Werte bei tieferem Feld als der Standard erhalten nach internationaler Norm[134] ein positives, solche bei höherem Feld ein negatives Vorzeichen. Für ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren diente Tetramethylsilan (TMS), für ^{31}P-NMR-Spektren ortho-Phosphorsäure (85 %ig) und für ^{19}F-Spektren $CFCl_3$ als Standard.

Die Zuordnung der ^{13}C-Signale erfolgte in Anlehnung an Ergebnisse von BUNDGAARD und JACOBSEN[135].

Für die Beschreibung der IR-Banden und NMR-Signale wurden folgende Kürzel verwendet:

IR: s = strong, m = medium, w = weak

NMR: s = singulett, d = dublett, t = triplett, q = quartett, p = pentett, sex = sextett, hept = heptett

Dünnschicht-Platten (2o x 4o cm) zur präparativen Trennung wurden mit einer 1.5 mm starken Schicht Kieselgel 6o PF_{254} der Firma Merck, Darmstadt, beschichtet. Zur präparativen Säulenchromatographie diente Kieselgel KG 6o (Korngröße o.o63 - o.2oo mm) der Firma Merck, welches durch Wasserzusatz auf die Aktivitätsstufe V herabgesetzt wurde. Analytische Dünnschichtchromatographie wurde auf DC-Mikrokarten ("SiF") der Firma Riedel-DeHaen durchgeführt.

Die Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten reinen Verbindungen und sind nicht optimiert.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden wie folgt absolutiert:

Acetonitril: mehrtägiges Stehenlassen über P_4O_{10} ("SICAPENT" der Firma Riedel-DeHaen), dann Destillation über P_4O_{10} in N_2-Atmosphäre

Benzol, DMOE, Dioxan,

Diethylether: Vortrocknung über $CaCl_2$, Destillation über Na-Draht in N_2-Atmosphäre

Dichlormethan: nach Woelm-Information 3: Filtration über eine Säule mit Al_2O_3 (basisch)

Methanol: mehrstündiges Kochen über $Mg(OMe)_2$ und Destillation (nach "Organikum")

Butanol: mehrstündiges Kochen über CaH_2 und Destillation

Die Reagenzien wurden, soweit erforderlich, frisch destilliert oder umkristallisiert.

9. Pyryliumsalze und Alkyl-Phosphorine

Die in POHLs Dissertation beschriebenen Verbindungen[5)] bleiben an dieser Stelle unberücksichtigt, ebenso die Arbeitsvorschriften zur Darstellung von 4-Alkyl-λ^3- und -λ^5-phosphorinen.

9.1 2,6-Di-tert.butyl-4-n-propyl-pyrylium-tetrafluoroborat 1

Nach WOLF[5,68)] stellt man aus 36 g (o.12 mol) 2,6-Di-tert.butyl-pyrylium-perchlorat und einer Grignard-Lösung aus 8.8 g (o.36 mol) Magnesium und 44 g (o.36 mol) 1-Brom-propan in 4oo ml Ether das 2,6-Di-tert.butyl-4-n-propyl-4H-pyran her, welches mit einer equimolaren Menge Trityl-tetrafluoroborat zum Pyryliumsalz 1 oxidiert wird.

Ausbeute: 24 g (62 %, bezogen auf 2,6-Di-tert.butyl-pyrylium-perchlorat)

$C_{16}H_{27}BF_4O$ (322.19)

^{1}H-NMR (CF_3COOH): δ = o.5 ppm (3H, t, γ-Me, $^3J_{H-H}$ = 7 Hz); 1.o (18H, s, ^{t}Bu); 1.3 (2H, sex, β-CH_2, J = 7); 2.6 (2H, t, α-CH_2, J = 7); 7.4 (2H, s, $H_{3,5}$).
(Varian T-6o)

9.2 2-Alkyl-4,6-diphenyl-pyryliumsalze und Derivate

9.2.1 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyrylium-perchlorat 3a (Gemisch mit 2a)

Nach DOROFEENKO[7o)] erhitzt man ein Gemisch aus Butylacetat, Acetophenon und Trityl-perchlorat (Molverhältnis 1:2:1) in Toluol 1 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das Pyryliumsalz abgesaugt und die Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Ether versetzt, worauf eine weitere Portion Pyryliumsalz ausfällt und abgesaugt werden kann. Das Kristallisat wird mit Ether (evtl. im Gemisch mit Chloroform) gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

1oo g (o.29 mol) Tritylperchlorat
34 g (o.29 mol) Butylacetat
7o g (o.58 mol) Acetophenon
5oo ml Toluol

Ausbeute: 8.7 g (8 %) Gemisch (1:1) von 3a und 2a (ermittelt aus den Integralen des PMR-Spektrums)

$C_{20}H_{19}ClO_5$ (374.82)

^{1}H-NMR (CF_3COOH): δ = 0.65 ppm (3H, t, γ-Me (2a), $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz); (Varian HA-100) 0.68 (3H, t, γ-Me (3a), $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz); 1.48 (2H, sex, β-CH_2 (2a), J = 7.5); 1.55 (2H, sex, β-CH_2 (3a), J = 7.5); 2.64 (2H, t, α-CH_2 (2a), J = 7.5); 2.80 (2H, t, α-CH_2 (3a), J = 7.5); 7.1-8.1 (24H, m, H_{Ph} + $H_{3,5}$ (2a + 3a)).

Die Identifizierung der Signale erfolgte durch Vergleich mit dem PMR-Spektrum einer 1:1 Mischung aus reinem 4-Propyl-pyryliumsalz 2b und dem nach 9.2.1 erhaltenen Pyryliumsalz-Gemisch.

9.2.2 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyrylium-tetrafluoroborat 3b (Gemisch mit 2b)

100 g (0.30 mol) Trityltetrafluoroborat
35 g (0.30 mol) Butylacetat
72 g (0.60 mol) Acetophenon
500 ml Toluol
Durchführung wie unter 9.2.1

Ausbeute: 17.4 g (16 %) Gemisch (3:1) von 3b und 2b

$C_{20}H_{19}BF_4O$ (362.18) Fp: 195-205 °C

9.2.3 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyrylium-tetrachloroferrat 3c (rein)

Zu 5 g (42 mmol) Acetophenon und 5 g (32 mmol) Buttersäureanhydrid gibt man portionsweise 4 g (25 mmol) wasserfreies Eisen(III)-chlorid und läßt 1 h rühren. Das Pyryliumsalz kristallisiert nach Anreiben mit Ether.

Ausbeute: 0.9 g (9 %) Fp: 186-8 °C (197-8 °C [73])

$C_{20}H_{19}Cl_4FeO$ (473.03)

9.2.4 4,6-Diphenyl-2-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat 4

95 g (0.29 mol) Trityl-tetrafluoroborat läßt man wie unter 9.2.1 auf 67 g (0.58 mol) Butylacetat und 64 g (0.29 mol) Dypnon einwirken.

Ausbeute: 5.5 g (5.7 %, bezogen auf Dypnon)

$C_{18}H_{15}BF_4O$ (334.12) Fp: 244-50 °C

^{1}H-NMR (CF_3COOH): δ = 2.25 ppm (3H, s, Me); 6.8-7.6 (12H, m, H_{Ph} + $H_{3,5}$).
(Varian T-60; extern TMS)

9.2.5 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyridin 6 und -pyridinium-pikrat 6a

Zur Darstellung der Pyridine wird nach DIMROTH und WOLF[71] das Pyryliumsalz in Ethanol aufgenommen (ggf. suspendiert) und 1 h trockener Ammoniak hindurchgeleitet. Nach kurzzeitigem Erhitzen zum Rückfluß und Abkühlen wird die Lösung vom Ammoniumsalz (bzw. Eisensalz) abfiltriert, eingeengt und mit einigen ml einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Das über Nacht im Kühlschrank kristallisierte Pyridiniumpikrat wird aus Ethanol umkristallisiert.

a) Gemisch der Pyridiniumpikrate 5a und 6a:
2.5 g Pyryliumsalz-Gemisch (1:1) 2a und 3a aus 9.2.1
50 ml abs. Ethanol
10 ml konz. Pikrinsäurelösung in EtOH

Ausbeute: 1.34 g (40 %) Fp: 135-50 °C
$C_{26}H_{22}N_4O$ (502.48)

b) 2,6-Diphenyl-4-n-propyl-pyridinium-pikrat 5a:
2.5 g 2,6-Diphenyl-4-n-propyl-pyrylium-tetrafluoroborat 2b
50 ml abs. Ethanol
10 ml konz. Pikrinsäurelösung in EtOH

Ausbeute: 1.56 g (47 %) Fp: 132-3 °C

c) 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyridinium-pikrat 6a:
0.9 g 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-pyrylium-tetrachloroferrat 3c
20 ml abs. Ethanol
5 ml konz. Pikrinsäurelösung in EtOH

Ausbeute: 0.3 g (31 %) Fp: 151-2 °C

d) Trennung des Pyridin-Gemisches aus 5 und 6:

Die Lösung des Pyridin-Gemisches (Herstellung s.o.) wird eingeengt und der Rückstand dünnschichtchromatographisch an Kieselgel getrennt (LM: PE/BZL 2:1). Die getrennten Pyridine werden ohne vorherige Isolierung in die Pikrate überführt.

5 g Pyryliumsalz-Gemisch 2a + 3a (1:1) aus 9.2.1
1oo ml abs. Ethanol
nach Trennung pro Fraktion 1o ml konz. Pikrinsäurelösung in EtOH

Ausbeute 5a: 1.o2 g (3o.4 %, bezogen auf die Hälfte der eingesetzten Pyryliumsalz-Menge)
R_f-Wert (des Pyridins 5): o.8 Fp: 13o-1 °C

Ausbeute 6a: 1.o7 g (31.9 %)
R_f: o.7 Fp: 15o-2 °C

e) Mischschmelzpunkte (siehe auch Abb. 12):
(I jeweils aus 9.2.4 d, II aus 9.2.4 b bzw. 9.2.4 c)

1) 5aI und 5aII: Fp: 132-3 °C
2) 5aI und 6aII: 117-22
3) 6aI und 5aII: 122-5
4) 6aI und 6aII: 151-2

9.3 2,6-Di-tert.butyl-phosphorine 7 und 1o

Nach MÄRKLs Methode[7] wurden 33 g (o.1o mol) 1 mit 5o g (o.31 mol) Phosphoniumjodid und 1o g (o.1o mol) Calciumcarbonat in 4oo ml abs. Butanol umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden 5 g (2o mmol, 2o %) 7 als noch verunreinigtes Oel erhalten.

$C_{16}H_{27}P$ (25o.37)

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = ca. o.5 ppm (γ-Me); 1.o (18H, s, ^{t}Bu); ca. 1.5 (Varian T-6o) (β-CH_2); 2.2 (2H, t, α-CH_2, $^3J_{H-H}$ = 7 Hz); 7.3 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 6 Hz).

Die Signale der β-CH_2- und α-CH_3-Gruppe werden teilweise durch Signale von Verunreinigungen überdeckt.

Aus der Oxidation von 7 nach der Methode von STÄDE[8-1o] mit Quecksilber(II)-acetat und Methanol ging ein Produkt in grüner Lösung hervor, das sich an Kieselgel braun färbte. Die grüne Farbe wurde durch hochpolare Zersetzungsprodukte hervorgerufen, die am oberen Ende der Chromatographie-Säule zurückblieben. Das PMR-Spektrum des Eluats zeigte nicht die charakteristischen Signale eines λ^5-Phosphorins.

9.4 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-phosphorine

9.4.1 4,6-Diphenyl-2-n-propyl-λ^3-phosphorin 9 (Gemisch mit 8)

3o.2 g (83 mmol) Pyryliumsalz-Gemisch (1:3) 2b + 3b (aus 9.2.2)
4o g (o.25 mol) PH_4J
8.5 g (85 mmol) $CaCO_3$
4oo ml n-Butanol abs.

Ausbeute: 5 g (21 %) 9 (Gemisch mit 8) als verunreinigtes Oel, das sogleich der $Hg(OAc)_2$-Oxidation unterworfen wurde.

9.4.2 1,1-Dimethoxy-4,6-diphenyl-2-n-propyl-λ^5-phosphorin 12 (Gemisch mit 11)

5 g 9 + 8 (verunreinigtes Oel, aus 9.4.1)
5 g $Hg(OAc)_2$

Nach zweimaligem Chromatographieren an Kieselgel (LM: PE/TOL 1:1) wurden 4 g (66 %) 12 und 11 als nicht kristallisierendes, gelbgrün fluoreszierendes Oel erhalten. Aus dem PMR-Spektrum wurde ein Verhältnis von [11]:[12] = 1:3 ermittelt.

$C_{22}H_{25}O_2P$ (352.42)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = o.91 ppm (3H, t, Me (11), $^3J_{H-H}$ = 7.o Hz); 1.o3 (3H, t, Me (12), J = 7.o); 1.55 (2H, sex, β-CH_2 (11), J = 7.o); 1.68 (2H, sex, β-CH_2 (12), J = 7.o); 2.39 (2H, t, α-CH_2 (11), J = 7.o); 2.45 (2H, A_2B_2X, α-CH_2 (12), J_{H-H} = 7.o, $^3J_{P-H}$ = 9.9); 3.35 (6H, d, OMe (11), $^3J_{P-H}$ = 13.8); 3.39 (6H, d, OMe (12), J = 13.6); 7.1-7.6 (m, H_{ph}); 7.96 (2H, d, $H_{3,5}$ (11), $^3J_{P-H}$ = 37); 7.66 (1H, ABX, H_3 (12), J_{P-H} = 37, $^4J_{H-H}$ = 2.7); 7.85 (1H, ABX, H_5 (12), J_{P-H} = 37, J_{H-H} = 2.7).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 65.5 ppm (11); 68.4 (12).

9.4.3 Weitere Umsetzung des λ^5-Phosphorins 12

4 g (11 mmol) 12/11 (3:1) wurden in 5o ml DMOE gelöst und mit 3.7 g (11 mmol) Trityl-tetrafluoroborat versetzt, das langsam in Lösung ging und eine dunkelbraune Farbe hervorrief. Die Lösung wurde eingeengt und der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen. Nach dem Trocknen wurde nach der üblichen Methode[5,6] in 3oo ml Acetonitril gelöst und mit

1o ml Diisopropylethylamin deprotoniert, wonach die Lösung die grüne Fluoreszenz eines Alkenyl-λ^5-phosphorins zeigte. Nach dem Aufarbeiten konnten o.9 g eines halbkristallinen Gemisches isoliert werden (Fp: 8o-9o °C), das nach dem PMR-Spektrum als Hauptbestandteil Triphenylmethan und nur wenig Propenyl-λ^5-phosphorin (ca. 1o %) enthielt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.8 ppm (2x3H, d, Me, $^3J_{H-H}$ = 6 Hz); 3.4 (6H, d, (Varian T-6o) OMe (23), $^3J_{P-H}$ = 14); 3.5 (6H, d, OMe (24), J = 14); 7.o-8.o (m, H_{Ph} + $H_{3,5}$).

Die Signale der Vinylprotonen sind nicht aufgelöst.

o.5 g des Propenyl-λ^5-phosphorin-Gemisches 23/24 wurden mit 1 g $KMnO_4$ und 1oo mg Bu_4NBr in je 3o ml Benzol und Wasser (s. 1o.1) umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten zeigte das Dünnschichtchromatogramm eine Vielzahl verschiedenfarbiger Substanzen über das ganze Chromatogramm verteilt, darunter auch einen blau fluoreszierenden Fleck, der vermutlich von dem λ^5-Phosphorin-4-carbaldehyd 32 verursacht wurde. Nach präparativer DC-Trennung konnte jedoch kein Produkt kristallin erhalten oder identifiziert werden.

9.5 1,1-Diphenoxy-λ^5-phosphorine

9.5.1 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 14

2.71 g (9.33 mmol) 2,6-Diphenyl-4-n-propyl-λ^3-phosphorin 8
3.oo g (9.33 mmol) $Hg(OAc)_2$
15 g (1o6 mmol) Phenol
1oo ml abs. Benzol

Ausbeute: 2.62 g (59 %) Fp: 159-6o °C (EtOH)

$C_{32}H_{29}O_2P$ (476.56) Ber.: C 8o.65 H 6.13
Gef.: C 8o.53 H 5.99

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 119o cm^{-1} (P-O-$C_{arom.}$).

UV (MeOH): λ_{max} = 4o8 nm (ε = 166oo).

MS: m/e = 476 (M^+, 1oo %); 447 ((M - Et)$^+$, 97); 383 ((M - PhO)$^+$, 5o); 289 ((383 - PhOH)$^+$, 1o); 277 (12); 261 ((447 - 2PhO)$^+$, 11).

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = o.88 ppm (3H, t, Me, $^3J_{H-H}$ = 8 Hz); 1.49 (2H, sex, β-CH_2, J = 8); 2.34 (2H, t, α-CH_2, J = 8); 6.6-7.8 (2oH, m, H_{Ph}); 7.44 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 39).

^{31}P-NMR (C_6D_6): δ = 54.2 ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 13.1 ppm (s, Me); 25.8 (s, β-CH_2); 38.3 (s, α-CH_2);
(^{1}H-Breitband-entkoppelt) 95.2 (d, $C_{2,6}$, $^1J_{P-C}$ = 138.5 Hz); 116.5 (d, C_4, $^3J_{P-C}$ = 18.7); 120.3-129.2 (m, C_{Ph}); 138.2 (d, $C_{1'}$(Ph), $^2J_{P-C}$ = 4.8); 139.7 (d, $C_{3,5}$, $^2J_{P-C}$ = 10.4); 151.2 (d, $C_{1''}$(PhO), $^2J_{P-C}$ = 3.7).

9.5.2 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-ethyl-carbenium-tetrafluoroborat 20

2.47 g (5.2 mmol) 14

1.72 g (5.2 mmol) Trityltetrafluoroborat

30 ml abs. Benzol

Ausbeute: ca. 3 g hochviskoses Oel

$C_{32}H_{28}BF_4O_2P$ (562.36)

^{1}H-NMR (CD_3CN): δ = 0.87 ppm (3H, t, Me, $^3J_{H-H}$ = 7 Hz); 2.53 (2H, p,
(Varian T-60) CH_2, J = 7); 6.6-7.6 (21H, m, $2oH_{arom.}$ + $1H_{CH}$); 7.99 (1H, ABX, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 46, $^4J_{H-H}$ = 2); 8.29 (1H, ABX, $H_{3,5}$, J_{P-H} = 46, J_{H-H} = 2).

9.5.3 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-4-propenyl-λ^5-phosphorin 25

ca. 3 g 20 als Oel (aus 9.5.2)

200 ml abs. Acetonitril

10 ml N,N-Diisopropylethylamin

Ausbeute: 0.90 g (37 %, bezogen auf 14) Fp: 120-1 °C (EtOH)

$C_{32}H_{27}O_2P$ (474.55) Ber.: C 80.99 H 5.73
Gef.: C 80.10 H 5.75

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1585 cm^{-1} (s, C=C); 1185 (s, P-O-$C_{arom.}$); 940 (m, C=C_{trans}).

UV (MeOH): λ_{max} = 417 nm (ε = 8640).

MS: m/e = 474 (M^+, 100 %); 381 ((M - PhO)$^+$, 50); 287 ((381 - PhOH)$^+$, 39); 209 (16); 165 (14); 105 (17); 91 (13); 77 (17).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.81 ppm (3H, d, Me, $^3J_{H-H}$ = 6 Hz); 5.74 (1H, ABM_3, β-CH, J_{AM} = 6, $^3J_{AB}$ = 16); 6.22 (1H, d, α-CH, J = 16); 6.4-7.6 (20H, m, H_{Ph}); 7.62 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 40).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 53.8 ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 18.2 ppm (s, Me); 96.4 (d, $C_{2,6}$, $^{1}J_{P-C}$ = 132.8 Hz); 113 (d, C_4); 116.6 (s, β-CH); 12o.3-129.3 (2oC, m, C_{Ph}); 132.o (s, α-CH); 138 (d, C_1,(Ph)); 138.8 (d, $C_{3,5}$, $^{2}J_{P-C}$ = 11.1); 15o.9 (d, $C_{1''}$(PhO), $^{2}J_{P-C}$ = 3.9).
(^{1}H-Breitband-entkoppelt)

9.5.4 1,1-Bis-(4-fluor-phenoxy-)-2,6-diphenyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 15

2.o g (6.9 mmol) 8
4.o g (35.7 mmol) 4-Fluor-phenol
2.21 g (6.9 mmol) $Hg(OAc)_2$
7o ml abs. Benzol

Ausbeute: 1.67 g (47 %) Fp: 96-7 °C (EtOH)

$C_{32}H_{27}F_2O_2P$ (512.54) Ber.: C 74.99 H 5.31
Gef.: C 75.17 H 5.3o

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 118o cm^{-1} (s, P-O-$C_{arom.}$).

UV (MeOH): λ_{max} = 4o8 nm (ε = 1252o).

MS: m/e = 512 (M^+, 1oo %); 483 ($(M - Et)^+$, 82); 4o1 ($(M - FC_6H_4O)^+$, 83).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = o.84 ppm (3H, t, Me, $^{3}J_{H-H}$ = 7.4 Hz); 1.51 (2H, sex, β-CH_2, J = 7.4); 2.38 (2H, t, α-CH_2, J = 7.4); 6.4-6.9, 7.1-7.6 (18H, m, $H_{arom.}$); 7.38 (2H, d, $H_{3,5}$, $^{3}J_{P-H}$ = 39.8).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 55.6 ppm (t, $^{6}J_{P-F}$ = 2.3 Hz).

^{19}F-NMR ($CDCl_3$): δ = -118.3 ppm (AM_2N_2X, J_{P-F} = 2.3 Hz).

9.5.5 1,1-Bis-(4-methyl-phenoxy-)-2,6-diphenyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 16

4.o g (13.8 mmol) 8
4.4 g (13.8 mmol) $Hg(OAc)_2$
1o g (92 mmol) p-Kresol
8o ml abs. Benzol

Ausbeute: 2.4 g (34.5 %) Fp: 116-7 °C (EtOH)

$C_{34}H_{33}O_2P$ (5o4.61) Ber.: C 8o.93 H 6.59
Gef.: C 8o.73 H 6.56

IR (KBr): = 119o cm^{-1} (s, P-O-$C_{arom.}$).

UV (CH): $_{max}$ = 4o8 nm (= 2143o).

MS: m/e = 5o4 (M^+, 1oo %); 475 ((M - Et)$^+$, 48); 397 ((M - MeC_6H_4O)$^+$, 61); 29o ((397 - MeC_6H_4O)$^+$, 4.4); 289 ((397 - MeC_6H_4OH)$^+$, 6.3); 261 ((29o - Et)$^+$, 9.7); 215 (5.6); 183 (6.7); 115 (4.2); 1o7 ($MeC_6H_4O^+$, 2.2).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): = o.85 ppm (3H, t, -Me, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz); 1.52 (2H, sex, $-CH_2$, J = 6.8); 2.16 (6H, s, 2Me); 2.37 (2H, t, $-CH_2$, J = 6.8); 6.46 (4H, d, $^3J_{H-H}$ = 8.o); 6.83 (4H, d, J = 8.o); 7.2-7.7 (1oH, m, H_{Ph}); 7.35 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 39).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): = 54.1 ppm

9.5.6 1,1-Bis-(4-methyl-phenoxy-)-2,6-diphenyl-^{5}-phosphorinyl-(4)-ethyl-carbenium-tetrafluoroborat 22

1.4o g (2.77 mmol) 16

o.92 g (2.79 mmol) Trityltetrafluoroborat

25 ml abs. DMOE

Ausbeute: 1.4o g (86 %)

$C_{34}H_{32}BF_4O_2P$ (59o.41)

9.5.7 1,1-Bis-(4-methyl-phenoxy-)-2,6-diphenyl-4-propenyl-^{5}-phosphorin 26

1.4o g (2.37 mmol) 22

4 ml N,N-Diisopropylethylamin

3o ml abs. Acetonitril

Ausbeute: o.45 g (38 %) Fp: 88-9 °C

$C_{34}H_{31}O_2P$ (5o2.59) Ber.: C 81.25 H 6.22

Gef.: C 8o.31 H 6.oo

(wahrscheinlich schwer verbrennbar)

IR (KBr): = 1585 cm^{-1} (m, C=C); 1175 (s, P-O-$C_{arom.}$); 93o (m, $C{=}C_{trans}$).

UV (CH): $_{max}$ = 412 nm (= 158oo).

MS: m/e = 5o2 (M^+, 1oo %); 395 ((M - MeC_6H_4O)$^+$, 59); 287 ((395 - MeC_6H_4OH)$^+$, 35); 244 ((((MeC_6H_4O)$_2$P - H)$^+$, 59); 167 (64); 165 (87); 1o8 ($MeC_6H_4OH^+$, 18); 1o7 ($MeC_6H_4O^+$, 2o); 1o5 (29).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.81 ppm (3H, d, Me, $^3J_{H-H}$ = 6 Hz); 6.5o (4H, d, $^3J_{H-H}$ = 8.o); 6.84 (4H, d, J = 8.o); 7.1-7.7 (1oH, m, H_{Ph}); 7.61 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 39).

Die Signale der Vinyl-Protonen sind nicht aufgelöst.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 54.2 ppm

9.6 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-λ^5-phosphorine

9.6.1 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-4-n-propyl-λ^5-phosphorin 11a

2.o4 g (7.o2 mmol) 8
2.25 g (7.o2 mmol) $Hg(OAc)_2$
1o ml CD_3OD
5o ml abs. Benzol

Ausbeute: 1.31 g (52 %) Fp: 75-6 °C (EtOH)

$C_{22}H_{19}D_6O_2P$ (358.45)

MS: m/e = 358 (M^+, 42 %); 329 ($(M - Et)^+$, 1oo).

9.6.2 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-ethyl-carbenium-tetrafluoroborat 17a

1.3o g (3.6 mmol) 11a
1.2o g (3.6 mmol) Trityltetrafluoroborat
3o ml abs. DMOE

Ausbeute: 1.23 g (77 %)

$C_{22}H_{18}D_6BF_4O_2P$ (444.25)

9.6.3 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-4-propenyl-λ^5-phosphorin 23a

1.23 g (2.8 mmol) 17a
1o ml $^iPr_2NEt$
2oo ml abs. Acetonitril

Ausbeute: o.74 g (75 %) Fp: 128-3o °C (EtOH)

$C_{22}H_{17}D_6O_2P$ (356.43)

MS: m/e = 356 (M^+, 1oo %); 338 ($(M - CD_3)^+$, 2.o); 329 (4.7); 322 ($(M - OCD_3)^+$, 1.2); 257 ($(M - P(OCD_3)_2)^+$, 13).

1o. λ^5-Phosphorin-4-carbaldehyde und -carbonsäuren

1o.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift[32]

2.o g (12.7 mmol) Kaliumpermanganat werden in 5o ml Wasser gelöst, 1oo mg (o.31 mmol) Tetrabutylammoniumbromid und 5o ml Benzol zugegeben. Nach 1ominütigem Rühren der Mischung werden unter Kühlung (Wasserbad) 3.o mmol 2,6-Diphenyl-4-alkenyl-λ^5-phosphorin in wenig Benzol zugesetzt. Die anfänglich grüne Fluoreszenz weicht rasch einer intensiven blauen Fluoreszenz. Wegen des ausfallenden Mangandioxids wird kräftiges Rühren notwendig. Nach 1/2 h wird mit 5 ml 2 N Schwefelsäure angesäuert und langsam soviel Natriumhydrogensulfit zugegeben, bis die Mischung ihre dunkle Farbe verliert. Die flüssigen Phasen werden vom festen Rückstand abfiltriert und getrennt. Die wässrige Phase wird einmal mit Benzol extrahiert, die vereinigten Benzolphasen einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der λ^5-Phosphorin-aldehyd wird mittels PDC von Nebenprodukten abgetrennt (LM: BZL/EE 5:1, R_f = o.5).
Die λ^5-Phosphorin-carbonsäure läßt sich daneben in geringen Mengen isolieren (R_f = o.1).

1o.2 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 32[4,32]

1.o5 g (3.o mmol) 23

(sämtliche Daten, außer denen des ^{13}C-NMR-Spektrums, wurden von H.H. POHL ermittelt)

Ausbeute: o.66 g (65 %)

Fp: 96 °C (CH)

$C_{2o}H_{19}O_3P$ (338.34)

Ber.: C 71.oo H 5.66
Gef.: C 7o.93 H 5.65

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 272o cm^{-1} (w, OC-H); 166o (s, C=O); 1ooo (s, P-O-Me).

UV (EtOH): λ_{max} = 372 nm (ε = 173oo); 326 (244oo).

MS: m/e = 338 (M^+, 1oo %); 215 (1o); 93 ($(P(OMe)_2)^+$, 2o).

^{1}H-NMR ($(CD_3)_2CO$): δ = 3.55 ppm (6H, d, OMe, $^3J_{P-H}$ = 14.o Hz); 7.2-7.7 (1oH, m, H_{Ph}); 8.23 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 38.o); 9.52 (1H, d, CHO, $^5J_{P-H}$ = 2.o).

^{31}P-NMR ($(CD_3)_2CO$): δ = 66.o ppm

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 57.1 ppm (s, OMe); 1o2 (d, $C_{2,6}$, $^1J_{P-C}$ = 14o Hz); 118.6 (d, C_4, $^3J_{P-C}$ = 16); 13o.7 (s, $C_{4'}$(Ph)); 13o.9 (d, $C_{2'}$(Ph), $^3J_{P-C}$ = 5.4); 133.o (s, $C_{3'}$(Ph)); 14o.4 (d, $C_{1'}$(Ph), J = 6.1); 147 (s, $C_{3,5}$); 192 (s, CHO).

10.3 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 32a

0.54 g (1.5 mmol) 23a
1.0 g (6.3 mmol) $KMnO_4$
100 mg Bu_4NBr
30 ml Benzol
30 ml Wasser

Ausbeute: 0.32 g (61 %) Fp: 99-100 °C (CH)

$C_{20}H_{13}D_6O_3P$ (344.38)

MS: m/e = 344 (M^+, 100 %); 343 ($(M - H)^+$, 12); 245 ($(M - P(OCD_3)_2)^+$, 2.3); 217 ($(245 - CO)^+$, 6.5); 215 (15); 99 ($(P(OCD_3)_2)^+$, 41).

10.4 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure 35

1.05 g (3.0 mmol) 23

Ausbeute: 5 mg (0.5 %) Fp: 203-4 °C (CH)

$C_{20}H_{19}O_4P$ (354.35) Ber.: C 67.79 H 5.40
Gef.: C 67.60 H 5.52

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400-2400 cm^{-1} (w, COO-H); 1650 (s, C=O); 1015 (s, P-O-Me).

UV (MeOH): λ_{max} = 375 nm (ε = 16710); 297 (13560).

MS: m/e = 354 (M^+, 100 %); 310 ($(M - CO_2)^+$, 6.9); 217 ($(310 - P(OMe)_2)^+$, 8.5); 93 ($P(OMe)_2^+$, 32); 44 (CO_2^+, 1.1).

^{1}H-NMR ($(CD_3)_2CO$): δ = 3.54 ppm (6H, d, OMe, $^3J_{P-H}$ = 13.6 Hz); 7.4-7.7 (10H, m, H_{Ph}); 8.49 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 38.2).

10.5 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd 34

0.81 g (1.7 mmol) 25
1.2 g (7.6 mmol) $KMnO_4$
100 mg Bu_4NBr
30 ml Benzol
30 ml Wasser

Ausbeute: 0.29 g (37 %) Fp: 189-90 °C (CH)

$C_{30}H_{23}O_3P$ (462.49) Ber.: C 77.91 H 5.01
Gef.: C 77.96 H 5.17

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2780 + 2750 cm^{-1} (w, OC-H); 1670 (s, C=O); 1180 (s, P-O-$C_{arom.}$).

UV (MeOH): λ_{max} = 375 nm (ε = 15380); 324 (20900).

MS: m/e = 462 (M^+, 100 %); 369 ($(M - PhO)^+$, 67); 275 ($(369 - PhOH)^+$, 70); 228 (14); 77 (14).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.5-6.7, 7.0-7.7 ppm (20H, m, H_{Ph}); 8.17 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 40 Hz); 9.46 (1H, d, CHO, $^5J_{P-H}$ = 1).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 56.8 ppm.

10.6 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure 36

a) als Nebenprodukt bei der Herstellung von 34:
Ansatz wie unter 10.5
Ausbeute: 0.10 g (12 %, bezogen auf 25)

b) direkt aus 34, indem 0.24 g (0.52 mmol) 34 in einer Lösung von 0.50 g (1.55 mmol) Bu_4NBr und 0.40 g (2.5 mmol) $KMnO_4$ in 50 ml abs. Benzol 8 h auf 60 °C erhitzt werden. Nach Reduktion überschüssigen Permanganats und des Mangandioxids wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dünnschichtchromatographisch gereinigt.
Ausbeute: 50 mg (20 %)

Fp: 235-42 °C (CH)

$C_{30}H_{23}O_4P$ (478.49)

Eine korrekte Analyse konnte bisher nicht erhalten werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500-2400 cm^{-1} (w, COO-H); 1655 (s, C=O); 1185 (s, P-O-$C_{arom.}$).

UV (MeOH): λ_{max} = 378 nm (ε = 13400); 293 (10580).

MS: m/e = 478 (M^+, 100 %); 434 ($(M - CO_2)^+$, 21); 385 ($(M - PhO)^+$, 54); 341 ($(385 - CO_2)^+$, 24); 245 (47); 217 (60); 215 (33); 77 (34); 44 (6.1).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.5-7.8 ppm (20H, m, H_{Ph}); 8.55 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 42 Hz).
(Varian T-60)

11. Reduktion des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyds 32

Die Versuchsbedingungen entnehme man aus Tabelle 3 (S. 27). Jeweils o.6o g (Vers. 1), 2oo mg (2), 1oo mg (3-5) 32 wurden in einem 25o ml Stickstoffkolben in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst, bei Vers. 5 im 5oo ml Autoklaven. Vorher wurde der Kolben nacheinander mit Stickstoff und Wasserstoff gefüllt (Vers. 4 nur Stickstoff), indem er mehrmals evakuiert und begast wurde.
Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde die Lösung jeweils eingeengt und dünnschichtchromatographisch aufgetrennt.

Nachweis des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-methyl-λ^5-phosphorins 13:

$C_{2o}H_{21}O_2P$ (324.36) Fp: 14o-1 °C (141-2[11]) (EtOH)

MS: m/e = 324 (M^+, 1oo %); 231 ($(M - P(OMe)_2)^+$, 22); 216 ($(231 - Me)^+$, 21); 215 (21); 162 (6.9); 1o5 (15); 93 (51); 77 (11).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.21 ppm (3H, s, Me); 3.4o (6H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = (Varian HA-1oo) 14 Hz); 7.1-7.7 (1oH, m, H_{Ph}); 7.49 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 37).

12. λ^5-Phosphorin-carbonsäure-methylester

12.1 Methylgruppenumlagerung

12.1.1 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 37

In einer Lösung von o.4o g (1.24 mmol) Bu_4NBr und o.2o g (1.26 mmol) $KMnO_4$ in 5o ml abs. Benzol werden o.2o g (o.59 mmol) 32 3 h bei 6o °C verrührt. Nach Waschen mit 2 %iger $NaHSO_3$-lösung und Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet und dünnschichtchromatographisch getrennt (LM: BZL/EE 5:1, R_f = o.9).

Ausbeute: 2o mg (9.2 %) Fp: 126 °C (CH)

$C_{21}H_{21}O_4P$ (368.37) Ber.: C 68.47 H 5.75
Gef.: C 68.66 H 5.82

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 168o cm^{-1} (s, C=O); 1o1o (s, P-O-Me).

UV (MeOH): λ_{max} = 372 nm (ε = 1975o); 3oo (183oo).

MS: m/e = 368 (M^+, 100 %); 337 ($(M - OMe)^+$, 17); 244 ($(337 - P(OMe)_2)^+$, 7); 215 ($(244 - CHO)^+$, 25); 184 (8); 93 ($P(OMe)_2^+$, 45).

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 2.90 ppm (6H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.8 Hz); 3.72 (3H, s, COOMe); 6.9-7.6 (10H, m, H_{Ph}); 8.86 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 38).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 66.8 ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 51.3 ppm (s, $COO\underline{C}H_3$); 52.8 (d, POMe, $^2J_{P-C}$ = 1.8 Hz); (Varian XL-100) 95.1 (d, $C_{2,6}$, $^1J_{P-C}$ = 131.5); 104.2 (d, C_4, $^3J_{P-C}$ = (^{1}H-Breitband-entkoppelt) 17.5); 126.6 (d, $C_{2',}$(Ph), $^3J_{P-C}$ = 9.3); 127.0 (s, $C_{4'}$); 129.0 (s, $C_{3'}$); 137.1 (d, $C_{1'}$, $^2J_{P-C}$ = 5.3); 142.8 (d, $C_{3,5}$, $^2J_{P-C}$ = 10.1); 168.0 (s, C=O).

12.1.2 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-trideuteromethylester 37c

0.10 g (0.29 mmol) 32a
0.10 g (0.63 mmol) $KMnO_4$
0.20 g (0.62 mmol) Bu_4NBr
30 ml abs. Benzol

Ausbeute: 7 mg (6.4 %) Fp: 128-9 °C (CH)

$C_{21}H_{12}D_9O_4P$ (377.42)

MS: m/e = 377 (M^+, 100 %); 343 ($(M - OCD_3)^+$, 13); 244 ($(343 - P(OCD_3)_2)^+$, 5.6); 216 ($(244 - CO)^+$, 7.7); 215 (21); 99 ($P(OCD_3)_2^+$, 41).

12.1.3 Gemisch von 37 mit seinen Tri-, Hexa- und Nonadeutero-Derivaten 37a-c (Ermittlung eines Isotopeneffekts)

200.5 mg (0.593 mmol) 32
210.2 mg (0.610 mmol) 32a
} MS: m/e = 344 (100 %); 338 (96.9).
0.50 g (3.2 mmol) $KMnO_4$
1.0 g (3.1 mmol) Bu_4NBr
100 ml abs. Benzol

Ausbeute: 50 mg (11 %) Ester-Gemisch (mittl. Molmasse = 372.9)

37a: $C_{21}H_{18}D_3O_4P$ (371.39) 37b: $C_{21}H_{15}D_6O_4P$ (374.41)

MS: m/e = 377 (100 %); 374 (96.0); 371 (96.7); 368 (87.4).
Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Einwaage der Aldehyde und der geringeren Kristallisationsfähigkeit von 37 gegenüber 37c betragen

die relativen Intensitätsverhältnisse:
37: 95.0; 37a: 99.8; 37b: 99.0; 37c: 100 (jeweils ± 0.9)

12.2 Oxidative Methylierung

12.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.80 g (2.5 mmol) Bu_4NBr und 0.40 g (2.5 mmol) $KMnO_4$ in 100 ml abs. Benzol werden 1 mmol λ^5-Phosphorin-carbaldehyd, 150 µl (0.20 g, 1.58 mmol) Dimethylsulfat und 0.12 g (1.1 mmol) Na_2CO_3 gegeben. Man läßt 24 h bei Raumtemperatur rühren, filtriert, wäscht mit 2 %iger $NaHSO_3$-Lösung und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und trennt dünnschichtchromatographisch auf.

12.2.2 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 37

0.34 g (1 mmol) 32

Ausbeute: 161 mg (43.5 %) Charakterisierung unter 12.1.1

12.2.3 1,1-Bis-(trideutero-methoxy-)-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 37b

344 mg (1.00 mmol) 32a
126 mg (1.00 mmol) Dimethylsulfat

Ausbeute: 176 mg Fp: 128-30 °C (CH)

MS: m/e = 377 (27.2 %); 374 (100); 343 (16.4); 244 (6.7); 215 (22); 99 (32); 77 (50).

Nach dem Massenspektrum entsteht ein Produktgemisch aus 79 % 37b und 21 % 37c.

12.2.4 1,1-Diphenoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbonsäure-methylester 38

0.46 g (1 mmol) 34

Ausbeute: 0.19 g (39 %) Fp: 150-1 °C (CH)

$C_{31}H_{25}O_4P$ (492.51) Ber.: C 75.60 H 5.12
Gef.: C 75.56 H 5.17

Nebenprodukt: 46 mg (10 %) 36
25 mg (5 %) 34 wurden wiedergewonnen

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1700 cm^{-1} (s, C=O); 1185 (s, P-O-$C_{arom.}$).

UV (MeOH): λ_{max} = 376 nm (ε = 16570); 297 (14680).

MS: m/e = 492 (M^+, 60 %); 461 ($(M - OMe)^+$, 4.6); 399 ($(M - OPh)^+$, 32); 246 (7.2); 215 (12); 155 (100).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.83 ppm (3H, s, Me); 6.5-6.7, 7.0-7.7 (20H, m, (Varian HA-100) H_{ph}); 8.44 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 41 Hz).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 56.3 ppm.

12.3 Methylierung der λ^5-Phosphorin-carbonsäuren 35 und 36

Eine Spatelspitze (ca. 10 mg) der Carbonsäure wird in ca. 1 ml Methanol gelöst und mit 3 Tropfen Dimethylsulfat versetzt. Nach einigen Stunden kann der entsprechende Methylester 37 bzw. 38 dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Nach 24 h trennt man durch PDC den Methylester von noch nicht umgesetzter Säure ab und läßt aus Petrolether kristallisieren.

Ausbeute: ca. 3 mg

12.4 Hydrolyse des λ^5-Phosphorin-4-carbonsäure-methylesters 38

60 mg (0.12 mmol) 38 erhitzt man 5 h in 30 ml 5 %iger methanolischer Kalilauge zum Rückfluß. Anschließend wird mit 10 %iger methanolischer Schwefelsäure angesäuert, mit 200 ml Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und trennt dünnschichtchromatographisch auf (LM: BZL/EE 5:1, R_f (38): 0.7, R_f (36): 0.1).

Ausbeute: 17 mg (30 %) 36
wiedergewonnen wurden 25 mg (42 %) 38

13. Reaktionen von 32 mit Nucleophilen

13.1 Grignard-Reaktionen

13.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 100 ml Stickstoffkolben löst man den Aldehyd 32 unter Stickstoff in 30 ml Diethylether und tropft die Grignardlösung hinzu. Anschließend hydrolysiert man mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung, wäscht mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt die Lösung ein. Das Produkt kristallisiert nach Anreiben mit Methanol und anschließendem Stehenlassen im Kühlschrank.

13.1.2 1-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-2-phenyl-ethen 28

0.30 g (0.89 mmol) 32
10 ml (3.7 mmol) 0.37 M Benzylmagnesiumchlorid-Lösung in Ether

Ausbeute: 0.27 g (74 %) Fp: 128 °C (EtOH)

$C_{27}H_{25}O_2P$ (412.47) Ber.: C 78.62 H 6.11
Gef.: C 77.41 H 6.27
(die Substanz ist wahrscheinlich schwer verbrennbar)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm^{-1} (m, C=C); 1000 (s, P-O-Me); 950 (m, C=C$_{trans}$).

UV (MeOH): λ_{max} = 425 nm (ε = 6450); 358 (17470).

MS: m/e = 412 (M^+, 100 %); 397 ($(M - Me)^+$, 4.8); 381 ($(M - OMe)^+$, 2.2); 318 ($(M - P(OMe)_2 - H)^+$, 3.3); 241 (23); 93 ($P(OMe)_2^+$, 8.7).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.43 ppm (6H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.8 Hz); 6.67 (1H, d, H , $^3J_{H-H}$ = 16.2); 6.98 (1H, d, H , J = 16.2); 7.1-7.6 (15H, m, H_{Ph}); 7.91 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 37).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 65.2 ppm.

13.1.3 Bis-(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-phenyl-methan 48

0.20 g (0.59 mmol) 32
4.5 ml (2.5 mmol) 0.55 M Phenylmagnesiumbromid-Lösung in Ether

Ausbeute: 8 mg (4 %) Fp: 182-5 °C (MeOH)

$C_{45}H_{42}O_4P_2$ (7o8.78)

MS: m/e = 7o8 (M^+, 1oo %); 631 ($(M - Ph)^+$, 2.3); 384 ($(M - Phn - Me)^+$, 2.7); 354 (1.4); 31o (1.6); 93 ($P(OMe)_2^+$, 1.7).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.42 ppm (12H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.8 Hz); 5.22 (1H, s, CH); 7.1-7.4 (25H, m, H_{Ph}); 7.43 (4H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 37).

13.2 Reaktion von 32 mit Bromid

13.2.1 1-Methoxy-1-oxo-4-lithiumoxymethylen-phosphacyclohexa-2,5-dien 54

3oo mg (o.89 mmol) 32 läßt man über Nacht mit 15o mg (1.73 mmol) LiBr in 2o ml Aceton rühren. Nach dem Absaugen wird mehrmals mit Ether gewaschen.

Ausbeute: 284 mg (97 %) Fp: 234-6 °C

$C_{19}H_{16}LiO_3P$ (33o.25)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1545 cm^{-1} (s, =CH-O$^-$?); 139o (s, =CH-O$^-$?); 121o (s, P=O); 1o4o (s, P-O-Me).

UV (MeOH): λ_{max} = 343 nm (ε = 3442o)

MS: m/e = 244 (2 %); 243 (17); 242 (1oo); 241 (8.7); 228 (19); 226 (14); (3oo°C) 164.5 (14); 115 (8.7).

^{1}H-NMR (CD_3OD): δ = 2.19 ppm (AC); 3.21 (3H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.2 Hz); 7.2-7.8 (1oH, m, H_{Ph}); 7.47 (1H, ABX, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 35.2, $^4J_{H-H}$ = 2.4); 8.o4 (1H, ABX, $H_{3,5}$, J_{P-H} = 34.8, J_{H-H} = 2.4); 8.64 (1H, d, HCOLi, $^5J_{P-H}$ = 1.4).

^{31}P-NMR (CD_3OD): δ = 42.1 ppm.

13.2.2 1-Methoxy-1-oxo-4-hydroxymethylen-phosphacyclohexa-2,5-dien 55

2o mg (o.o61 mmol) 54 werden in einem 1:1-Gemisch von CD_3CN und CF_3COOH (je o.5 ml) gelöst. Diese Lösung dient zur Aufnahme der NMR-Spektren. Nach Zusatz von 2 ml Ether und Anreiben kristallisiert das Enol, das abgesaugt und mit Ether gewaschen wird.

Ausbeute: 6 mg (3o %) Fp: 225-3o °C

$C_{19}H_{17}O_3P$ (324.32)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1610 cm^{-1} (s, C=C); 1130 (s, P=O); 1040 (s, P-O-Me).

UV (MeOH): λ_{max} = 334 (ε = 24980)

MS: m/e = 338 (Verunreinigung 32, 12 %); 324 (M^+, 41); 323 (9.3); 308 (1.9); 296 ((M - CO)$^+$, 1.4); 295 (1.8); 292 ((M - MeOH)$^+$, 3.1); 246 ((M - OPOMe)$^+$, 3.4); 245 (2.3); 244 (4.2); 229 ((292 - OPO)$^+$, 9.5); 228 (32); 218 (5.3); 217 (6.8); 216 (7.2); 215 (18.7); 202 (11.0); 115 (10.6); 105 (10.7); 77 (5.4); 32 ($MeOH^+$, 69); 31 (100).

^{1}H-NMR (CD_3CN/CF_3COOH 1:1): δ = 2.19 ppm (11H rel., AC); 3.45 (3H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.3 Hz); 7.3-7.7 (12H, m, 10H_{Ph} + =CHOH); 7.36 (1H, ABX, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 36, $^4J_{H-H}$ = 2); 7.93 (1H, ABX, $H_{3,5}$, J_{P-H} = 36, J_{H-H} = 2).

^{31}P-NMR (CD_3CN/CF_3COOH 1:1): δ = 36.4 ppm.

13.2.3 Methylierung des Lithium-enolats 54

Zu 66 mg (0.45 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 20 ml abs. DMOE gibt man unter Stickstoff 100 mg (0.30 mmol) 54 und läßt 10 min rühren. Anschließend wird mit 50 ml Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat dünnschichtchromatographisch getrennt (LM: BZL/EE 5:2).

Ausbeute: 54 mg (53 %) 32

13.3 Reaktionen von 32 mit primären Aminen

13.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Der Aldehyd 32 wird in Ethanol gelöst, ungefähr die zweifache Gewichtsmenge Amin zugegeben und die Mischung 3 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel zum größten Teil abgezogen und der Rückstand durch PDC getrennt (LM: BZL/EE 2:1, R_f = 0.2).
Mit EtOH/AC 1:1 wird eluiert. Nach Abziehen des Elutionsmittels gießt man den Rückstand in Pentan, worauf das Produkt als voluminöser Niederschlag ausfällt. Zur Reinigung wird in $CHCl_3$ gelöst und mit Pentan gefällt.

13.3.2 1-Methoxy-1-oxo-4-(N-phenyl-amino-methylen-)-2,6-diphenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien 57

o.4o g (1.2 mmol) 32
o.8o g (8.6 mmol) Anilin
6o ml Ethanol

Ausbeute: o.3o g (64 %) Fp: 256-7 °C

$C_{25}H_{22}NO_2P$ (399.43) Ber.: C 75.18 H 5.55 N 3.51
Gef.: C 75.27 H 5.4o N 3.53

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 338o cm^{-1} (w, NH); 1635 (s, C=C); 1175 (s, P=O); 1o35 (m, P-O-Me).

UV (MeOH): λ_{max} = 4o3 nm (ε = 4433o).

MS: m/e = 399 (M^+, 1oo %); 199.5 (M^{++}, 8).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.27 ppm (3H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 12.9 Hz); 6.8o (1H, d, =CH-N, $^3J_{H-H}$ = 13.2); 6.85 (1H, ABX, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 38, $^4J_{H-H}$ = 2.5); 7.9o (1H, ABX, $H_{3,5}$, J_{P-H} = 38 Hz, J_{H-H} = 2.5); 6.9-7.8 (15H, m, H_{Ph}); 1o.13 (1H, d, NH, J_{H-H} = 13.2).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 33 ppm.

13.3.3 1-Methoxy-1-oxo-4-(N-(4-methoxy-phenyl-)-amino-methylen-)-2,6-diphenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien 58

o.11 g (o.33 mmol) 32
o.22 g (1.8 mmol) p-Anisidin
2o ml Ethanol

Ausbeute: o.1o g (72 %) Fp: 2o5-6 °C

$C_{26}H_{24}NO_3P$ (429.46) Ber.: C 72.72 H 5.63 N 3.26
Gef.: C 72.67 H 5.46 N 3.29

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 34oo cm^{-1} (w, NH); 163o (s, C=C); 117o (s, P=O); 1o3o (m, P-O-Me).

UV (MeOH): λ_{max} = 412 nm (ε = 4383o); 25o (135oo).

MS: m/e = 429 (M^+, 1oo %); 214.5 (M^{++}, 7).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.25 ppm (3H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.0 Hz); 3.80 (3H, s, OMe); 6.72 (1H, d, =CH-N, $^3J_{H-H}$ = 13.0); 6.84 (1H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 38); 6.86 (2H, d, H_{Ph}, $^3J_{H-H}$ = 9.3); 7.16 (2H, d, H_{Ph}, J = 9.3); 7.0-7.7 (10H, m, H_{Ph}); 7.91 (1H, d, $H_{3,5}$, J = 38); 10.3 (1H, d, NH, J = 13.0).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 33 ppm.

13.3.4 1-Methoxy-1-oxo-4-(N-isopropyl-amino-methylen-)-2,6-diphenyl-1-phosphacyclohexa-2,5-dien 59

0.22 g (0.65 mmol) 32
0.40 g (6.8 mmol) Isopropylamin
30 ml Ethanol

Ausbeute: 143 mg (60.2 %) Fp: 139-40 °C

$C_{22}H_{24}NO_2P$ (365.42) Ber.: C 72.31 H 6.62 N 3.83
Gef.: C 71.98 H 6.56 N 4.13

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3400 cm^{-1} (m, NH); 1630 (s, C=C); 1150 (s, P=O); 1030 (m, P-O-Me).

UV (MeOH): λ_{max} = 368 nm (ε = 31790); 245 (11060).

MS: m/e = 365 (M^+, 100 %); 350 ($(M - Me)^+$, 37).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.26 ppm (6H, d, $CH\underline{Me}_2$, $^3J_{H-H}$ = 6.5 Hz); 1.96 (1H, s, NH); 3.23 (3H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 12.5); 3.51 (1H, hept, $C\underline{H}Me_2$, J = 6.5); 6.71 (1H, s, =CH-N); 6.93 (1H, ABX, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 34, $^4J_{H-H}$ = 2.6); 7.1-7.8 (10H, m, H_{Ph}); 7.41 (1H, ABX, $H_{3,5}$, J_{P-H} = 34, J_{H-H} = 2.6).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 32 ppm.

13.3.5 Alkylierungsversuche an 57

a) 50 mg (0.13 mmol) 57 wurden in 20 ml abs. Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff mit 1 ml N,N-Diisopropylethylamin sowie 50 mg (0.34 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde 57 durch PDC wiedergewonnen. Der Nachweis erfolgte durch das PMR- und Massenspektrum. Im Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung gab es keinen Hinweis auf ein Reaktionsprodukt.

b) 5 ml entgastes DMSO wurde unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß in Abständen von 1o min mit o.1o g (2.5 mmol) NaOH, 5o mg (o.13 mmol) 57 und o.25 ml (o.33 g, 2.6 mmol) Dimethylsulfat versetzt, wobei die gelbe Farbe der Lösung etwas heller wurde. Nach 1 h wurden 5o ml Wasser hinzugegeben und die wässrige Lösung mit Chloroform extrahiert. Die Extrakte wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingeengt und der Rückstand der PDC unterworfen, wonach 57 fast vollständig wiedergewonnen wurde.

13.3.6 Oxidation von 57 zu 1-Methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1-phospha-cyclohexa-2,5-dien-4-on 53

5o mg (o.13 mmol) 57 wurden 1/2 h mit o.2o g (1.3 mmol) $KMnO_4$ in 3o ml Aceton verrührt. Nach Reduktion überschüssigen Permanganats mit $NaHSO_3$ wurde die Lösung filtriert, eingeengt und der PDC unterworfen (LM: BZL/EE 2:1, R_f (53): o.62). Nach DC-Analyse enthielt die Reaktionslösung ungefähr gleiche Mengen 53 und 57, nennenswerte Mengen sonstiger Produkte lagen nicht vor.

Ausbeute: 18 mg (45 %) Fp: 115-6 °C

$C_{18}H_{15}O_3P$ (31o.29)

MS: m/e = 31o (M^+, 97 %); 282 ($(M - CO)^+$, 1o); 218 ($(282 - OPOH)^+$, 3o); 1o2 ($PhCCH^+$, 1oo).

Wiedergewonnen wurden 16 mg (32 %) 57

13.4 WITTIG-Reaktionen

13.4.1 (1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-methyl-)-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat 45

29o mg (o.71 mmol) 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-carbenium-tetrafluoroborat 19 und 185 mg (o.71 mmol) Triphenylphosphan werden in 2o ml Dichlormethan gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die orangefarbene Lösung wird fast bis zur Trockene eingedampft und mit 1oo ml Diethylether versetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: o.46 g (97 %) Fp: 12o-3o °C

$C_{38}H_{35}BF_4O_2P_2$ (672.46)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1290 cm^{-1} (s); 1115 (s); 1000 (s, P-O-Me).

MS: m/e = 308 ($(M - MePPh_3BF_4)^+$, 60 %); 277 ($MePPh_3^+$, 59); 262 (Ph_3P^+, 100).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.37 ppm (6H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.7 Hz); 4.48 (2H, d, CH_2, $^2J_{P-H}$ = 10.7); 7.13 (2H, AXY, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 36.4, $^4J_{P-H}$ = 2.1); 7.0-7.7 (25H, m, H_{Ph}).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 19.4 ppm ($Ph_3P^+-CH_2-$); 63.4 (P_{Phn}).

13.4.2 (1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-methylen-)-triphenyl-phosphan 46

In einem trockenen Rundkolben mit seitlichem absperrbaren Ansatz wird das Phosphoniumsalz 45 unter Stickstoff in abs. Diethylether suspendiert und der Kolben mit einem Septum verschlossen. Aus einer Spritze wird unter Rühren zunächst soviel Phenyllithiumlösung (1.4 M in Diethylether) zugegeben, bis sich die Suspension violett zu färben beginnt ("Titration der Restfeuchte"). Anschließend wird ein 50-100 %iger Überschuß Phenyllithiumlösung eingespritzt und 15 min gerührt.

Zur Messung des ^{31}P-NMR-Spektrums wurde das Ylen in einem Glasrohr bereitet, das über eine Fritte mit einem NMR-Rohr verbunden war. Nach Umfüllen der Ylen-Lösung wurde das NMR-Rohr abgeschmolzen, worin das Ylen einige Tage haltbar war.

$C_{38}H_{34}O_2P_2$ (584.64)

^{31}P-NMR (Et_2O): δ = 66.9 ppm (P_{Phn}); 7.5 ($Ph_3P=CH-$).

13.4.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Alkylenphosphanen mit Aldehyden nach WITTIG

Zu einer wie unter 13.4.2 hergestellten Ylen-Lösung wird unter Rühren und in Stickstoffatmosphäre der Aldehyd zugegeben. Nach 15 min wird vom Lithiumsalz und Triphenylphosphan abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen, am Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand mit Methanol angerieben.

13.4.4 1-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-2-(4-methyl-phenyl-)-ethen 29

200 mg (0.30 mmol) 45
20 ml abs. Diethylether
0.4 ml 1.4 M PhLi-Lsg.
50 mg (0.42 mmol) 4-Methyl-benzaldehyd

Ausbeute: 41 mg (32 %) Fp: 146-8 °C (EtOH)

$C_{28}H_{27}O_2P$ (426.5o) Ber.: C 78.85 H 6.38
Gef.: C 78.6o H 6.29

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 164o cm^{-1} (s, C=C); 1oo5 (s, P-O-Me); 95o (s, $C=C_{trans}$).

UV (MeOH): λ_{max} = 37o nm (ε = 511o); 314 (744o); 287 (789o); 257 (1341o).

MS: m/e = 426 (M^+, 1oo %); 213 (M^{++}, 21).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.36 ppm (3H, s, Me); 3.41 (6H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.8 Hz); 6.65 (1H, d, H_α, $^3J_{H-H}$ = 16); 6.98 (1H, d, H_β, J = 16); 7.1-7.7 (14H, m, H_{Ph}); 7.92 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 37).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 65.3 ppm.

13.4.5 1-(1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-2-(4-nitro-phenyl-)-ethen 3o

11o mg (o.16 mmol) 45
2o ml abs. Diethylether
o.2 ml 1.4 M PhLi-Lsg.
3o mg (o.2o mmol) 4-Nitro-benzaldehyd

Ausbeute: 33 mg (45 %) Fp: 2o7-9 °C (EtOH)

$C_{27}H_{24}NO_4P$ (457.47) Ber.: C 7o.89 H 5.29 N 3.o6
Gef.: C 69.o7 H 5.2o N 2.91
Verbr. mit V_2O_5: C 69.63 H 5.3o N 2.97
(Die Substanz ist wahrscheinlich schwer verbrennbar)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1625 cm^{-1} (s, C=C); 156o (s, NO_2); 134o (s, NO_2); 1o1o (s, P-O-Me); 955 (m, $C=C_{trans}$).

UV (MeOH): λ_{max} = 47o nm (sh, ε = ca. 167oo); 431 (18o7o); 29o (8o7o).

MS: m/e = 457 (M^+, 1oo %); 277 (46); 228.5 (M^{++}, 3.9).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.47 ppm (6H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.7 Hz); 6.65 (1H, d, H_α, $^3J_{H-H}$ = 16); 7.18 (1H, d, H_β, J = 16); 7.2-7.7 (12H, m, H_{Ph}); 7.94 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 37); 8.14 (2H, d, H_{Ph}, $^3J_{H-H}$ = 8.8).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 64.6 ppm.

13.4.6 Umsetzung von 32 mit Alkylenphosphanen

13.4.6.1 Umsetzung mit (4-Nitro-phenyl-methylen-)-triphenyl-phosphan

144 mg (o.3o mmol) 4-Nitro-benzyl-triphenyl-phosphonium-bromid[119)]
2o ml abs. Diethylether
o.4 ml 1.4 M PhLi-Lsg.
1oo mg (o.3o mmol) 32

Ausbeute: 2 mg (1.5 %) 3o Charakterisierung unter 13.4.5

Wiedergewonnen wurden 36 mg (36 %) 32
Der restliche Teil des Reaktionsgemisches bestand aus braunen Zersetzungsprodukten.

13.4.6.2 Umsetzung mit Phenyl-methylen-triphenyl-phosphan

117 mg (o.3o mmol) Benzyl-triphenyl-phosphonium-chlorid
2o ml abs. Diethylether
o.4 ml 1.4 M PhLi-Lsg.
1oo mg (o.3o mmol) 32

Ausbeute: 61 mg (48 %) Charakterisierung unter 13.4.4

13.4.6.3 Umsetzung mit Methylen-triphenyl-phosphan

122 mg (o.3o mmol) Methyl-triphenyl-phosphonium-jodid
2o ml abs. Diethylether
o.4 ml 1.4 M PhLi-Lsg.
1oo mg (o.3o mmol) 32

Die Reaktionslösung wies eine grüne Fluoreszenz auf. Nach DC enthielt die Lösung ca. 1o verschieden polare Substanzen, darunter ein gelbgrün fluoreszierendes Produkt (R_f: o.9, LM: BZL), das jedoch nicht kristallisierte und sich nach der dünnschichtchromatographischen Reinigung zum größten Teil zersetzte, sodaß es nicht identifiziert werden konnte.

13.4.7 1,2-Bis-(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorinyl-(4)-)-ethen 49

4oo mg (o.59 mmol) 45
3o ml abs. Diethylether
o.7 ml 1.4 M PhLi-Lsg.
2oo mg (o.59 mmol) 32

Ausbeute: 124 mg (33 %) Fp: 235-8 °C (EtOH)

$C_{40}H_{38}O_4P_2$ (644.70) Ber.: C 74.52 H 5.94
Gef.: C 74.48 H 5.94

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1595 cm^{-1} (m, C=C); 1005 (s, P-O-Me); 945 (m, $C{=}C_{trans}$).

UV (MeOH): λ_{max} = 389 nm (ε = 10090); 325 (5660).

MS: m/e = 644 (M^+, 100 %); 629 ($(M - Me)^+$, 86); 322 (M^{++}, 73).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.41 ppm (12H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.8 Hz); 6.56 (2H, s, H-C=C); 7.2-7.7 (20H, m, H_{Ph}); 7.83 (4H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 37).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 65.4 ppm.

13.4.8 Reduktion von 49

13.4.8.1 Reduktion mit Natriumboranat nach Protonierung

27 mg (0.042 mmol) 49 werden in 10 ml abs. DMOE gelöst und tropfenweise mit 0.5 ml (6.5 mmol) Trifluoressigsäure versetzt, wobei die Lösung eine braune bis schwarze Farbe annimmt. Nach Zugabe von 0.5 g (13.2 mmol) Natriumboranat, wobei eine grüne Fluoreszenz auftritt, wird noch 1 h gerührt. Man versetzt mit 100 ml Toluol, wäscht mehrmals mit Wasser und arbeitet dünnschichtchromatographisch auf (LM: BZL/PE 1:1), worauf-hin jeweils einige Kristalle zweier grün fluoreszierender Substanzen isoliert werden können. Nicht isolierte polare Produkte entstehen in erheblichem Maße, Ausgangsmaterial ist nicht mehr vorhanden.

Substanz a: R_f = 0.65 Fp: 138-40 °C (MeOH)

MS: wie 13 (siehe Kap. 11)

Substanz b: R_f = 0.35 Fp: 152-5 °C (MeOH)

MS: m/e = 661 ($(M + 1)^+$, 2.8 %); 660 (M^+, 6.7); 351 ($Phn{-}(CH_2)_3^+$, 5.6); 337 ($Phn{-}(CH_2)_2^+$, 100); 323 ($Phn{-}CH_2^+$, 77); 245 (3.0); 244 (2.3); 243 (4.0); 231 (2.4); 230 (2.3); 229 (5.9); 228 (5.2); 216 (2.2); 215 (4.1); 165 (2.5); 115 (3.8); 105 (8.5); 93 ($P(OMe)_2^+$, 15.7); 91 (6.0); 77 (2.6).

vermutlich 52 $C_{41}H_{42}O_4P_2$ (660.74)

13.4.8.2 Reduktion mit Wasserstoff an Palladium

29 mg (o.o45 mmol) 49 werden mit einer Spatelspitze Palladium-Mohr 3o h in abs. Cyclohexan unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert, eingeengt und durch PDC getrennt (LM: BZL/PE 2:1). Neben einer Vielzahl nach dieser Methode untrennbarer höher polarer Produkte läßt sich eine grün fluoreszierende Substanz (R_f = o.6) isolieren, der die Struktur 51 zuzuordnen sein dürfte.

Ausbeute: o.52 mg (1.8 %) Fp: 133-5 °C (MeOH)

$C_{4o}H_{4o}O_4P_2$ (646.71)

MS: m/e = 647 ($(M + 1)^+$, 3.3 %); 646 (M^+, 8.3); 325 (2.4); 324 (19.7); 323 (Phn-CH_2^+, M^{++}, 1oo).

14. Reaktionen von 32 mit Elektrophilen

14.1 Protonierung

14.1.1 Proben für NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der PMR-Spektren der protonierten Form von 32 wurden jeweils 6o mg (o.18 mmol) 32 in o.7 bzw. o.5 ml Lösungsmittel aufgenommen und die Lösung im NMR-Rohr (5 mm ø) mit o.3 ml H_2SO_4 bzw. o.5 ml CF_3COOH versetzt. Zum Ausgleich der Volumenkontraktion wurde mit dem entsprechenden Lösungsmittel auf 1 ml aufgefüllt.
Zur Messung des Nuclear Overhauser Effects wurde die Probe (o.18 M 32 in $CDCl_3$ und CF_3COOD 1:1) durch viermaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast und unter Vakuum zugeschmolzen.
Ergebnisse siehe Theoretischer Teil (6.1).

14.1.2 Neutralisierung des protonierten Aldehyds

Eine NMR-Probe von 32 in Aceton und CF_3COOH (1:1) wurde bis zum Erscheinen der blauen Fluoreszenz mit N,N-Diisopropylethylamin versetzt. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungen von CHO, H-3 und H-5 im PMR-Spektrum waren nun mit denjenigen von 32 identisch (siehe 1o.2).

14.1.3 Reduktion des protonierten Aldehyds

5o mg 32 wurden in 1 ml abs. Diethylether gelöst und mit o.5 ml CF_3COOH versetzt. Nach Zugabe von 2oo mg $NaBH_4$ löste sich dieses teilweise unter Gasentwicklung, wobei die Lösung eine grüne Fluoreszenz annahm.

Die DC-Analyse ergab, daß 4-Methyl-λ^5-phosphorin 13 und 32 im Verhältnis von ca. 1:1 nebeneinander vorlagen.

14.2 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl-azo-)-λ^5-phosphorin 41

o.11 g (o.33 mmol) 32, o.22 g (o.99 mmol) 4-Methoxy-phenyl-diazonium-tetrafluoroborat und o.1o g (1.19 mmol) Natriumhydrogencarbonat läßt man 24 h in 5o ml abs. DMOE unter Stickstoff und Eiskühlung rühren. Nach dünnschichtchromatographischer Trennung (LM: BZL/EE 5:1, R_f = o.8) erhält man 14 mg (9.5 %) kristallisiertes Produkt.

$C_{26}H_{25}N_2O_3P$ (444.47) Fp: 151-4 °C (153-6[1o4])

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 3.o ppm (6H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.7 Hz); 3.4 (3H, s, (Varian T-6o) OMe); 6.8-8.2 (14H, m, H_{ph}); 8.9 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 38).

14.3 1,1-Dimethoxy-4-nitro-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 42

o.1o g (o.3o mmol) 32 werden in 1o ml Aceton gelöst und unter Eisbad-kühlung tropfenweise mit 2.o ml (29 mmol) 65 %iger Salpetersäure versetzt. Anschließend wird mit 1oo ml Toluol verdünnt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach PDC (LM: BZL/EE 5:1, R_f = o.6) und Anreiben mit Cyclohexan kristallisiert das Produkt in gelben Nadeln.

Ausbeute: 23 mg (22 %) Fp: 163-5 °C

24 mg (24 %) 32 wurden wiedergewonnen

$C_{19}H_{18}NO_4P$ (355.33) Ber.: C 64.22 H 5.11 N 3.94
Gef.: C 64.o1 H 5.3o N 3.97

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 157o + 135o cm^{-1} (m, NO_2); 1ooo (s, P-O-Me).

UV (MeOH): λ_{max} = 396 nm (ε = 2128o); 248 (725o).

MS: m/e = 355 (M^+, 1oo %); 339 ($(M - O)^+$, 3.6); 325 ($(M - NO)^+$, 27); 3o9 ($(M - NO_2)^+$, 9.5); 215 (42).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.54 ppm (6H, d, POMe, $^3J_{P-H}$ = 13.7 Hz); 7.35-7.6o (1oH, m, H_{ph}); 8.85 (2H, d, $H_{3,5}$, $^3J_{P-H}$ = 37.9).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 64.8 ppm.

14.4 Reduktion von 42 zum 4-Acetamino-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 43

5o mg 42 werden mit 1oo mg Zinkstaub in einer Mischung von je 5 ml Eisessig und Acetanhydrid 3o min gerührt. Nach Zugabe von 2o ml Wasser wird filtriert und mit Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolextrakte wäscht man mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral, engt die Lösung nach Trocknung über Natriumsulfat ein und reibt mit Essigester an, worauf einige mg 43 kristallisieren. Durch DC-Kontrolle des Reaktionsablaufs kann jedoch quantitativer Umsatz festgestellt werden.

$C_{21}H_{22}NO_3P$ (367.41) Fp: 141-4 °C (143-5[21])

MS: m/e = 367 (M^+, 16.4 %); 324 ((M - MeCO)$^+$, 18.7); 31o ((M - MeCON)$^+$, 7.2); 43 ($MeCO^+$, 1oo).

14.5 (1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin-4-carbaldehyd)-tricarbonyl-chrom(0) 4o[133]

Nach LÜCKOFF[21,23] werden o.66 g (2.55 mmol) Tris-(acetonitril)-chrom(0)-tricarbonyl[136] und o.4o g (1.18 mmol) 32 in 3o ml abs. Dioxan gelöst und unter Stickstoff 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach DC-Trennung (LM: CH/AC 1:1, R_f (4o) = o.47, R_f (32) = o.55) läßt man 4o aus Ethanol im Kühlschrank kristallisieren und saugt unter Stickstoff ab.

Ausbeute: 75 mg (13.4 %) (verunreinigtes Produkt)

$C_{23}H_{19}CrO_6P$ (474.37)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 193o + 185o cm^{-1} (s, C≡O); 166o (m, C=O); 1o4o, 1o1o (s, P-O-Me).

MS: m/e = 474 (M^+, o.6 %); 446 ((M - CO)$^+$, 3.4); 418 ((M - 2CO)$^+$, 1.6); 39o ((M - 3CO)$^+$, 17.2); 338 (32$^+$, 34); 323 ((338 - Me)$^+$, 12.8); 136 ($Cr(CO)_3^+$, 1.7); 1o8 ($Cr(CO)_2^+$, 15.8); 8o ($CrCO^+$, 44); 52 (Cr^+, 1oo).

14.6 Reduktion von 4o zum 1,1-Dimethoxy-4-methyl-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 13

5o mg 4o werden unter Stickstoff 3 h mit 5o mg Natriumboranat in 3o ml abs. Acetonitril gerührt. Nach dieser Zeit kann kein 4o mehr durch DC nachgewiesen werden. Als Produkt läßt sich 1,1-Dimethoxy-4-methyl-2,6-diphenyl-λ^5-phosphorin 13 isolieren und nachweisen, das laut DC quantitativ gebildet wird.

LITERATURVERZEICHNIS

1) K. DIMROTH, P. HOFFMANN, Angew. Chem. 76 (1964) 433, Chem. Ber. 99 (1966) 1325

2) G. MÄRKL, Angew. Chem. 78 (1966) 907

3) G. MÄRKL, Angew. Chem. 75 (1963) 168,669

4) H.H. POHL, K. DIMROTH, Angew. Chem. 87 (1975) 135

5) H.H. POHL, Dissertation Marburg/Lahn 1974

6) H.H. POHL, K. DIMROTH, Chem. Ber. 108 (1975) 1384

7) G. MÄRKL, F. LIEB, A. MERZ, Angew. Chem. 79 (1967) 947

8) W. STÄDE, Dissertation Marburg/Lahn 1968

9) K. DIMROTH, W. STÄDE, Angew. Chem. 80 (1968) 966

10) K. DIMROTH, A. HETTCHE, H. KANTER, W. STÄDE, Tetrahedron Letters (1972) 835

11) W. SCHÄFER, Dissertation Marburg/Lahn 1972

12) K. DIMROTH, W. SCHÄFER, H.H. POHL, Tetrahedron Letters(1972) 839

13) C.M. STARKS, J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 195

14) J. DOCKX, Synthesis(1973) 441

15) E. v. DEHMLOW, Angew. Chem. 86 (1974) 187

16) A.W. HERRIOTT, D. PICKER, Tetrahedron Letters (1974) 1511

17) W.P. WEBER, G.W. GOKEL, Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977

18) K. DIMROTH, Fortschr. chem. Forsch. 38 (1973) 1

19) W. SCHÄFER, A. SCHWEIG, K. DIMROTH, H. KANTER, J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 4410

20) W. SCHÄFER, K. DIMROTH, Tetrahedron Letters (1972) 843

21) M. LÜCKOFF, Dissertation Marburg/Lahn 1977

22) K. DIMROTH, M. LÜCKOFF, Angew. Chem. 87 (1975) 135

23) M. LÜCKOFF, K. DIMROTH, Angew. Chem. 88 (1976) 543

24) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Bd. XIV, H 31, E I 360, E II 23, E III 58

25) I.O. SUTHERLAND in E.F. MOONEY, Annual Reports on NMR Spectroscopy, Volume 4, S. 71, insbes. S. 207-8, Academic Press, London, New York, 1971

26) G. BINSCH in L.M. JACKMAN, F.A. COTTON, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 45, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975

27) L.P. HAMMETT, Physikalische Organische Chemie, Kap. 11, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1973

28) A. JAESCHKE, H. MUENSCH, H.G. SCHMID, H. FRIEBOLIN, A. MANNSCHRECK, J. Mol. Spectr. 31 (1969) 14

29) A. KREBS, Tetrahedron Letters (1971) 1901

30) K.-H. WICHMANN, Diplomarbeit Marburg/Lahn 1976

31) U. THEWALD, Angew. Chem. 81 (1969) 783

32) H.H. POHL, K. DIMROTH, unveröffentlicht

33) J.H.D. ELAND, Photoelectron Spectroscopy, S. 216, Butterworth & Co, London, 1974

34) D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER, C.R. BRUNDLE, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London etc., 1970

35) H.A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 201 ff, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1970

36) H.-D. FÖRSTERLING, H. KUHN, Physikalische Chemie in Experimenten, S. 296 ff, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1971

37) K. DIMROTH, Fortschr. chem. Forsch. 38 (1973) 113

38) C.P. SMITH in A. WEISSBERGER, Physical methods of organic Chemistry, Vol. III, S. 2599, 3. Aufl., Interscience Publ. Inc., New York, 1960

39) N.B. CHAPMAN, J. SHORTER (Edit.), Advances in Linear Free Energy Relationships, Plenum Press, London und New York, 1972

40) H.C. BROWN, Y. OKAMOTO, J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 4979

41) N.B. CHAPMAN, J. SHORTER[39], S. 42-44

42) J. SHORTER, Correlation analysis in organic chemistry, an introduction to linear free-energy relationships, Clarendon Press, Oxford, 1973

43) C.D. RITCHIE, W.F. SAGER in S.G. COHEN, A. STREITWIESER, Jr., R.W. TAFT, Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 2, S. 323 ff, Interscience Publishers, New York etc., 1964

44) P.R. WELLS, Chem. Rev. 63 (1963) 171

45) F.A. CAREY, R.J. SUNDBERG, Advanced Organic Chemistry, Part A, S. 139 ff, Plenum Press, New York, 1977

46) A. GRINVALD, M. RABINOVITZ, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1974) 94

47) L.M. JACKMAN, T.E. KAVANAGH, R.C. HADDON, Org. Magn. Res. 1 (1969) 109 (C.A. 71 (1969) 55316d)

48) R. WASYLISHEN, T. SCHAEFER, R. SCHWENK, Can. J. Chem. 48 (1970) 2885

49) R. EGDELL, J.C. GREEN, C.N.R. RAO, Chem. Phys. Lett. 33 (1975) 600 (C.A. 83 (1975) 170608k)

50) T.W. BENTLEY, R.A.W. JOHNSTONE, J. Chem. Soc. B (1971) 263

51) A. FOFFANI, S. PIGNATARO, B. CANTONE, F. GRASSO, Z. phys. Chem. 42 (1964) 221

52) S.V. TSUKERMAN, V.M. NIKITCHENKO, V.D. ORLOV, V.F. LAVRUSHIN, Khim. Geterotsikl. Soedin. (1967) 232 (C.A. 68 (1968) 7367n)

53) S.V. TSUKERMAN, Y.N. SUROV, V.F. LAVRUSHIN, Zh. Obs. Khim. (1968) 524

54) S.V. TSUKERMAN, V.D. ORLOV, LAM NGOK THIEM, V.F. LAVRUSHIN, Khim. Geterotsikl. Soedin. (1969) 974 (C.A. 73 (1970) 7447s)

55) H. JANUSZEWSKI, L. STEFANIAK, T. URBANSKI, M. WITANOWSKI, Rocz. Chem. (1970) 2361 (C.A. 74 (1971) 140689j)

56) K. SEKIGAWA, Tetrahedron 28 (1972) 5o5

57) D.H. McDANIEL, H.C. BROWN, J. Org. Chem. 23 (1958) 42o

58) T. DRAKENBERG, R. JOST, J.M. SOMMER, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1974) 1o11

59) B. CANTONE, F. GRASSO, S. PIGNATARO, Mol. Phys. 11 (1966) 221

6o) R.A.Y. JONES, A.R. KATRITZKY, A.V. OCHKIN, J. Chem. Soc. B (1971) 1795

61) G.K. ESTOK, J.S. DEHN, J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 4769

62) H. LUMBROSO, Ann. fac. sci. univ. Toulouse sci. math. et sci. phys. 14 (195o) 9 (C.A. 48 (1954) 5783d)

63) C. CURRAN, G.K. ESTOK, J. Amer. Chem. Soc. 72 (195o) 4575

64) H.H. JAFFE, Chem. Rev. 53 (1953) 181, insbes. 222

65) O. EXNER, Coll. Czech. Chem. Comm. 31 (1966) 84

66) C.G. SWAIN, E.C. LUPTON, jr., J. Amer. Chem. Soc. 9o (1968) 4328

67) W.W. MEZHERITSKY, G.N. DOROFEENKO, Zh. Org. Khim. 3 (1967) 1533

68) K.H. WOLF, Dissertation Marburg/Lahn 1961

69) G.N. DOROFEENKO, S.M. LUK'YANOV, L.N. ETMETCHENKO, A.V. KOBLIK, O.A. RAKINA, Zh. Org. Khim. 12 (1976) 685

7o) S.M. LUK'YANOV, L.N. ETMETCHENKO, A.V. KOBLIK, O.A. RAKINA, G.N. DOROFEENKO, Zh. Org. Khim. 13 (1977) 287

71) K. DIMROTH, K.H. WOLF in W. FOERST, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Vol. III, S. 357 ff, Academic Press, New York und London, 1964

72) W. WAYNE, H. ADKINS, Org. Synth. Coll. Vol. 3, S. 367

73) C. GASTALDI, G.L. PEYRETTI, Gazz. Chim. Ital. 53 (1923) 13

74) S. v. EICKEN, Dissertation Marburg/Lahn 1952

75) S.M. LUK'YANOV, G.N. DOROFEENKO, Zh. Org. Khim. 12 (1976) 684

76) S.M. LUK'YANOV, A.V. KOBLIK, G.N. DOROFEENKO, Zh. Org. Khim. 12 (1976) 2267

77) G. MÄRKL, H. KELLERER, Tetrahedron Letters (1976) 665

78) C.N. SUKENIK, J.A.P. BONAPACE, N.S. MANDEL, P.-Y. LAU, G. WOOD, R.G. BERGMAN, J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 851

79) R.W. HOFFMANN, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, S. 74 ff, Thieme Taschenlehrbuch, Stuttgart, 1976

8o) K. SCHWETLICK, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971

81) S.C. THOMASON, D.G. KUBLER, J. Chem. Educ. 45 (1968) 546

82) Shell Co., A.P. 2562848 (1951)

83) F. JIRSA, Z. Anorg. Allgem. Chem. 225 (1935) 3o2

84) E. RAYMOND, J. Chem. Phys. 28 (1931) 316, 421

85) S. BALL, T.W. GOODWIN, R.A. MORTON, Biochem. J. 42 (1948) 516

86) J. ATTENBURROW, A.F.B. CAMERON, J.H. CHAPMAN, R.M. EVANS, B.A. HEMS, A.B.A. JANSEN, T. WALKER, J. Chem. Soc. (1952) 1o94

87) K.B. WIBERG in K.B. WIBERG, Oxidation in Organic Chemistry, Part A, S. 172 ff, Academic Press, New York und London, 1965

88) F. SACHS, P. STEINERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37 (1904) 1742

89) F. SACHS, L. SACHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38 (1905) 512

90) F. SACHS, W. LEWIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35 (1902) 3569

91) W. WALTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35 (1902) 1320

92) F. SACHS, P. STEINERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37 (1904) 1744

93) A. BRUYLANTS, E. BRAYE, A. SCHONNE, Helv. Chim. Acta 35 (1952) 1127

94) S.S. MISRA, DINKAR, J. Ind. Chem. Soc. 49 (1972) 637

95) K. TAKAHASHI, K. SASAKI, H. TANABE, K. YAMADA, H. IIDA, Nippon Kagaku Kaishi (1973) 2347 (C.A. 80 (1974) 70499v)

96) G.S. MISRA, S.B. SRIVASTAVA, J. Ind. Chem. Soc. 32 (1955) 201

97) J.H. LETCHER, J.R. VAN WAZER, Topics in Phosphorus Chemistry 5 (1967) 75, 169

98) H. MEERWEIN, Org. Synth. 46 (1966) 113

99) M.J. DIEM, D.F. BUROW, J.L. FRY, J. Org. Chem. 42 (1977) 1801

100) F. SACHS, W. LEWIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35 (1902) 3573

101) F. SACHS, E. APPENZELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41 (1908) 98

102) H. BÖHME, K.H. WEISEL, Arch. Pharm. 310 (1977) 30

103) A. HETTCHE, Dissertation Marburg/Lahn 1971

104) W. SCHÄFER, K. DIMROTH, Angew. Chem. 85 (1973) 815

105) H. MEERWEIN in HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Band VI/3, S. 359

106) G. WITTIG, G. GEISSLER, Justus Liebigs Ann. Chem. 580 (1953) 44

107) G. WITTIG, Experimentia 12 (1956) 41, Angew. Chem. 68 (1956) 505

108) U. SCHÖLLKOPF in W. FOERST, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Vol. III, S. 111 ff, Academic Press, London, New York, 1964

109) H. POMMER, Angew. Chem. 89 (1977) 437

110) G. MÄRKL, J.B. RAMPAL, V. SCHÖBERL, Tetrahedron Letters (1977) 2701

111) L. HORNER, B. NIPPE, Chem. Ber. 91 (1958) 67

112) K. ISHIKAWA, K. AKIBA, N. INAMOTO, Tetrahedron Letters (1976) 3695

113) K. ZIEGLER, H. COLONIUS, Justus Liebigs Ann. Chem. 479 (1930) 135

114) H. GILMAN, E.A. ZOELLNER, W.M. SELBY, J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 1957

115) E.F. MOONEY (Edit.), Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol 2, Academic Press, New York und London, 1969

116) T.A. ALBRIGHT, M.D. GORDON, W.J. FREEMAN, E.E. SCHWEIZER, J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 6249

117) C. REICHARDT, Dissertation Marburg/Lahn 1962

118) C. REICHARDT, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße

119) F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 83 (1950) 291

120) D.H. WILLIAMS, I. FLEMING, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 54, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971

121) A.A. POLYAKOVA, R.A. KHMEL'NITSKII, I.I. GRANDBERG, O.I. DOSHLOV, O.R. KHROLOVA, J. Org. Chem. USSR 3 (1967) 804

122) T.N. HUCKERBY in E.F. MOONEY, Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Vol. 5A, S. 22, Academic Press, New York und London, 1972

123) P.D. KENNEWELL, J. Chem. Educ. 47 (1970) 278

124) G.E. BACHERS, T. SCHAEFER, Chem. Rev. 71 (1971) 617

125) J.H. NOGGLE, R.E. SCHIRMER, The Nuclear Overhauser Effect, Academic Press, New York und London, 1971

126) S. PATAI (Edit.), The chemistry of the carbonyl group, Part 1, S. 697 ff, Intersc. Publ., London etc., 1966

127) W. SCHARWIN, KALIANOV, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41 (1908) 2058

128) S. PATAI[126], S. 704

129) A.H. SALWAY, J. Chem. Soc. 95 (1909) 1155

130) DRP 92010 (1896); Frdl. 4, 141

131) F. SACHS, W. LEWIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35 (1902) 3576

132) H. RUPE, G.L.M. SCHWARZ, Z. Farben- und Textilind. 3 (1904) 400 (C. 1905 I 100)

133) K. DIMROTH, M.LÜCKOFF, unveröffentlicht

134) E.F. MOONEY (Edit.), Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. III, S. xi, Academic Press, New York und London, 1970

135) T. BUNDGAARD, H.J. JAKOBSEN, K. DIMROTH, H.H. POHL, Tetrahedron Letters (1974) 3179

136) D.P. TATE, W.R. KNIPPLE, J.M. AUGL, Inorg. Chem. 1 (1962) 433

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Karl Dimroth,

unter dessen Anleitung diese Arbeit von April 76 bis Dezember 77 entstand,
möchte ich für zahlreiche wertvolle Ratschläge,
die großzügige Unterstützung und sein stetes Interesse
an dieser Arbeit, sowie für die mir gewährte Freizügigkeit
bei der Ausgestaltung des Themas herzlich danken.

Frl. Karin Römer, die mich von Juli bis Dezember 1977
experimentell unterstützt hat, danke ich für ihre
sorgfältige praktische Mitarbeit.

Den Mitarbeitern im Fachbereich Chemie der Philipps-
Universität Marburg, insbesondere Herrn Dr. Stefan Berger,
danke ich für ihre jederzeitige Bereitschaft,
mir mit Rat und Tat Unterstützung zu gewähren.

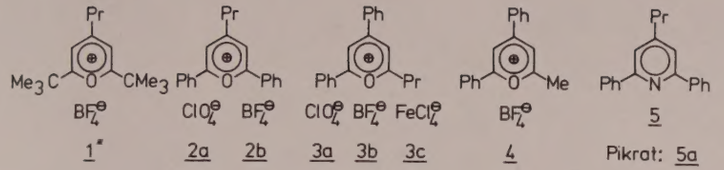
LEBENSLAUF

o9.o9.48	geboren als Sohn des Bundesbahnbeamten Heinrich Wichmann und seiner Ehefrau Hilde, geb. Kellner, in Kassel
1955 - 1959	Besuch der Grundschulen in Immenhausen (Krs. Kassel), Harbarnsen (Krs. Alfeld) und Lauenförde (Krs. Holzminden).
1959 - 1965	Besuch der Städt. Realschule zu Beverungen (Krs. Höxter)
März 1965	Mittlere Reife
o1.o4.65 - 3o.o9.68	Chemielaboranten-Lehre bei der Firma Haarmann + Reimer GmbH in Holzminden
o1.1o.68 - 31.o3.7o	Wehrdienst
16.o2.7o - 31.o1.73	Chemie-Ingenieur-Studium an der Fachhochschule Münster, Abt. Burgsteinfurt. Abschluß: Chemie-Ing. (grad.)
April 73	Beginn des Chemie-Aufbaustudiums an der Philipps-Universität Marburg/Lahn
Juli 75	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Sept. 75 - März 76	Anfertigung der Diplomarbeit,
April 76 - Dez. 77	Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Dimroth am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
Okt. 75 - Feb. 76,	
April 76 - Juni 76	Studentische Hilfskraft
Juni 76 - April 77	Förderung nach dem Graduiertenförderungs-Gesetz
Seit April 77	Wissenschaftliche Hilfskraft

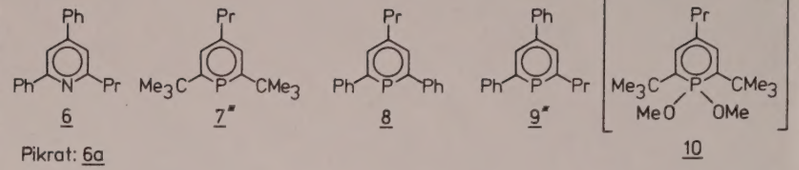
Seit dem 15.o8.75 bin ich verheiratet

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

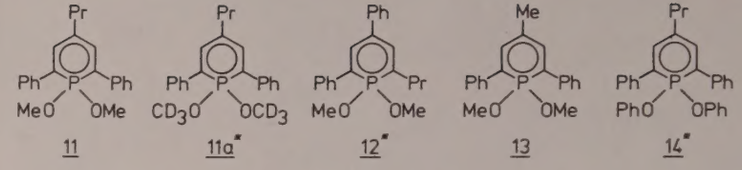
B. Andree, H. G. Aurich, F. Bär, H. Becker, S. Berger, A. Berndt, Christmann, K. Dehnicke, K. Dimroth, W. Erning, H. Follmann, H. D. Försterling, H. Ganschow, Gerhards, W. Grahn, W. Heitz, F. Hensel, R. W. Hoffmann, J. Ipaktschi, A. Janßen, H. Perst, M. Reetz, C. Reichardt, F. P. Schäfer, Schwager, H. Senger, F. Sonntag, R. Zabel.



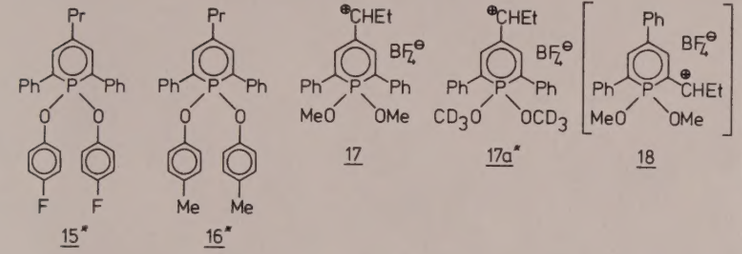
1* 2a 2b 3a 3b 3c 4 5 Pikrat: 5a



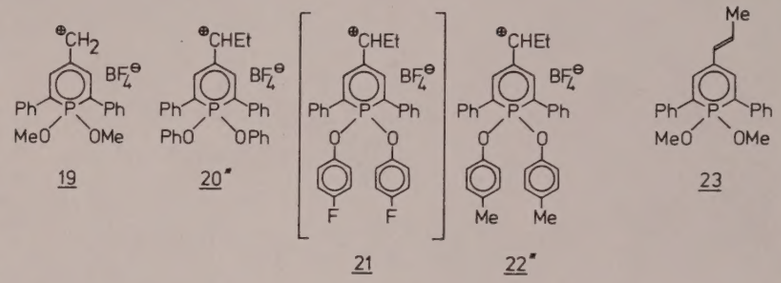
6 Pikrat: 6a 7* 8 9* 10



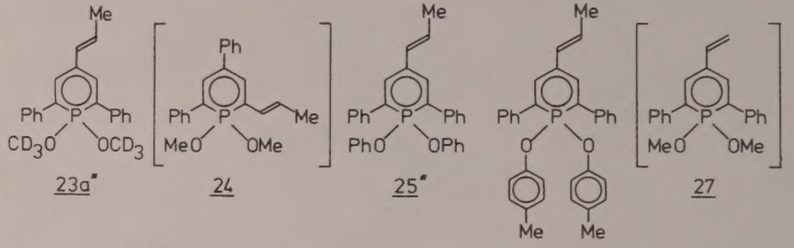
11 11a* 12* 13 14*



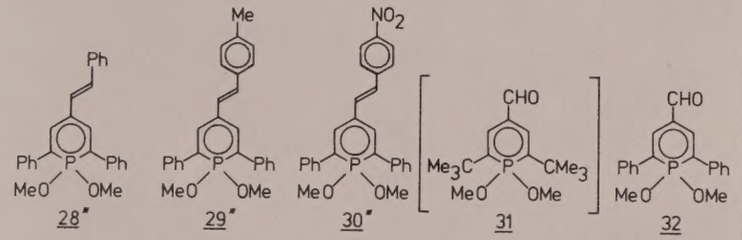
15* 16* 17 17a* 18



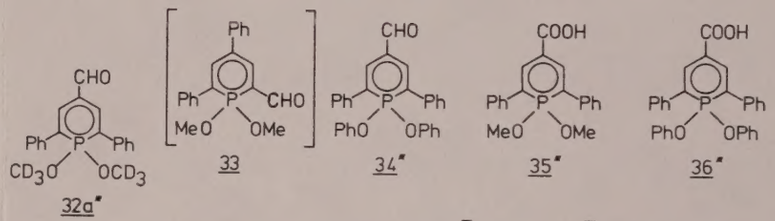
19 20* 21 22* 23



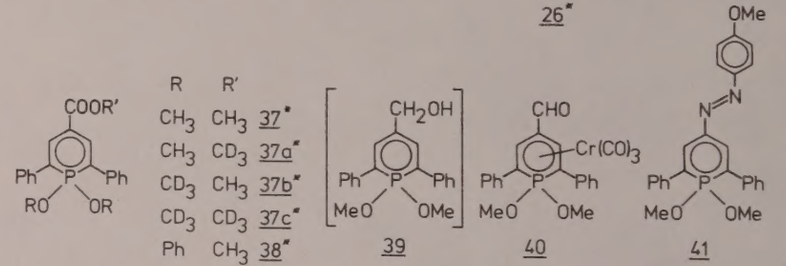
23a* 24 25* 26* 27



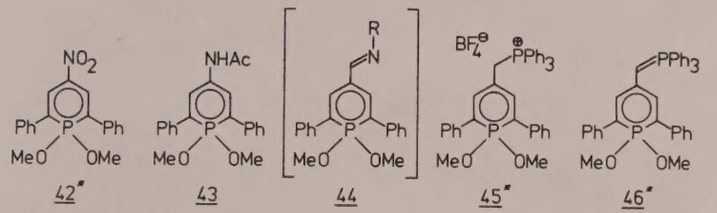
28* 29* 30* 31 32



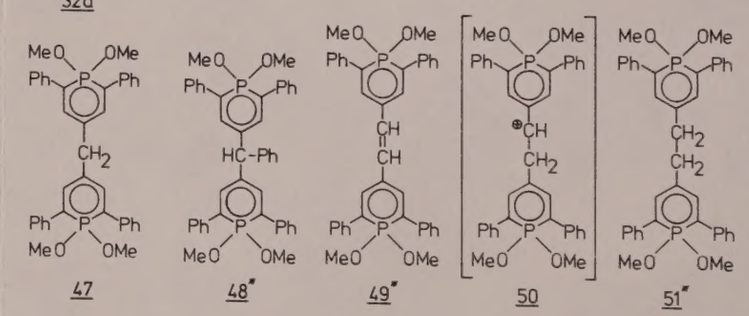
32a* 33 34* 35* 36*



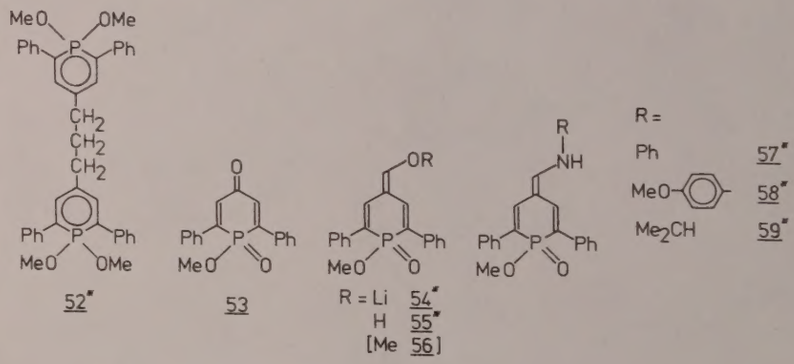
37* 37a* 37b* 37c* 38* 39 40 41



42* 43 44 45* 46*



47 48* 49* 50 51*



52* 53 54* 55* [Me 56] 57* 58* 59*

Eingeklammerte Verbindungen konnten nicht dargestellt, isoliert oder identifiziert werden.

Bisher nicht beschriebene Verbindungen sind mit einem Stern versehen.